



TESIS – TK142541

**PENINGKATAN EFEKTIVITAS PRODUKSI GAS
METANA DARI JERAMI PADI DAN KULIT KOPI
MENGUNAKAN MIKROORGANISME KOTORAN
SAPI, CAIRAN RUMEN, DAN MIKROORGANISME
EFEKTIF (EM)**

HASRUL ANWAR

NRP 2314201008

Dosen Pembimbing

Prof. Dr. Ir. Tri Widjaja, M.Eng

Prof. Dr. Danawati Hari P., M.Pd

PROGRAM MAGISTER

BIDANG KEAHLIAN TEKNOLOGI PROSES

JURUSAN TEKNIK KIMIA

FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI

INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER

SURABAYA

2016



THESIS TK 142541

**INCREASING THE EFFECTIVENESS OF METHANE GAS PRODUCTION
FROM RICE STRAW AND PULP COFFEE USING COW DUNG
MICROORGANISM, RUMEN FLUID, AND EFFECTIVE MICROORGANISM
(EM)**

**HASRUL ANWAR
NRP. 2314201008**

Supervisor

Prof. Dr. Ir. Tri Widjaja, M.Eng
Prof. Dr. Danawati Hari P., M.Pd

**MASTER PROGRAM
PROCESS TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER SURABAYA
2016**

LEMBAR PENGESAHAN


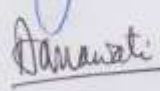



PENINGKATAN EFEKTIVITAS PRODUKSI GAS METANA DARI JERAMI PADI DAN KULIT KOPI MENGGUNAKAN MIKROORGANISME KOTORAN SAPI, CAIRAN RUMEN, DAN MIKROORGANISME EFEKTIF (EM)

Laporan Thesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat mencapai gelar
Magister Teknik (MT)
di Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya (ITS)

Oleh:
Hasrul Anwar
NRP. 2314 201 008

Tanggal Ujian : 13 Juli 2016
Periode Wisuda : September 2016

Disetujui oleh:

- | | | |
|---|-----------------|---|
| 1. Prof. Dr. Ir. Tri Widjaja, M.Eng
NIP: 1961 10 21 1986 03 1001 | (Pembimbing I) |  |
| 2. Prof. Dr. Ir. Danawati Hari P., M.Pd
NIP: 1951 07 29 1986 03 2001 | (Pembimbing II) |  |
| 3. Prof. Dr. Ir. Soeprijanto, M.Sc
NIP: 1958 07 08 1987 01 1001 | (Penguji I) |  |
| 4. Setiyo Gunawan, S.T., Ph.D.
NIP: 1976 03 23 2002 12 1001 | (Penguji II) |  |
| 5. Siti Nurkhamidah, ST., MS., Ph.D.
NIP: 1984 05 08 2009 12 2004 | (Penguji III) |  |



Direktur Program Pascasarjana


Prof. Ir. Bauhar Manfaat, M.Sc., Ph.D

NIP: 1960 12 02 1987 01 1001

PENINGKATAN EFEKTIVITAS PRODUKSI GAS METANA DARI JERAMI PADI DAN KULIT KOPI MENGGUNAKAN MIKROORGANISME KOTORAN SAPI, CAIRAN RUMEN, DAN MIKROORGANISME EEFEKTIF (EM)

Nama : Hasrul Anwar
NRP : 2314201008
Dosen Pembimbing I : Prof. Dr. Ir. Tri Widjaja, M.Eng
Dosen Pembimbing II : Prof. Dr. Danawati Hari P., M.Pd

ABSTRAK

Jerami merupakan limbah hasil panen pertanian yang jumlahnya sangat melimpah khususnya di Indonesia. Pemanfaatan jerami padi belum dilakukan secara optimal padahal jerami padi memiliki potensi sebagai bahan baku biogas. Selain jerami padi, kulit kopi dapat digunakan sebagai bahan baku produksi biogas karena memiliki kandungan selulosa yang tinggi yaitu sekitar 63%.

Penelitian ini dilakukan di dalam reaktor *batch* dengan volume kerja 3,6 L. Penelitian ini dilakukan untuk membandingkan produksi biogas yang dihasilkan dari jerami padi dan kulit kopi dengan menggunakan mikroorganisme berupa kotoran sapi, cairan rumen, dan *effective microorganism* (EM). Penambahan EM dilakukan untuk meningkatkan kualitas biogas karena mampu menurunkan kadar H₂S pada produksi biogas.

Produksi metana tertinggi dihasilkan dari substrat jerami padi dibandingkan kulit kopi yaitu pada variabel jerami padi dengan penambahan rumen 15% yaitu sebesar 127305 ppm. Proses absorpsi CO₂ dengan larutan K₂CO₃ dengan promotor DEA pada suhu 353 K menyerap CO₂ paling tinggi dibandingkan suhu liquid 313 K dan 333 K dengan konsentrasi 230480 ppm dan meningkatkan kadar CH₄ sebesar 16,54% .

Kata Kunci: *Anaerobic digestion, Cow dung, Rumen fluid, Effective Microorganism (EM), Methane*

INCREASING THE EFFECTIVENESS OF METHANE GAS PRODUCTION FROM RICE STRAW AND PULP COFFEE USING COW DUNG MICROORGANISM, RUMEN FLUID, AND EFFECTIVE MICROORGANISM (EM)

Nama : Hasrul Anwar
NRP : 2314201008
Dosen Pembimbing I : Prof. Dr. Ir. Tri Widjaja, M.Eng
Dosen Pembimbing II : Prof. Dr. Danawati Hari P., M.Pd

ABSTRACT

Straw is a waste of agricultural crops that number is very abundant, especially in Indonesia. Utilization of rice straw is not optimal when the rice straw has potential as a biogas feedstock. In addition to rice straw, coffee skin can be used as raw material for the production of biogas because it has a high cellulose content is about 63%.

This research was conducted in a batch reactor with a working volume of 3.6 L. This study was conducted to compare the production of biogas produced from rice straw and coffee skin by using microorganisms such as cow manure, rumen fluid, and effective microorganism (EM). EM additions made to improve the quality of biogas is able to reduce the levels of H_2S in biogas production.

The highest methane production resulting from rice straw substrate than coffee skin is at variable JP-R 15% amounting to 127 305 ppm. Prose CO_2 absorption promoter with a solution of K_2CO_3 with diethanolamine (DEA) at a temperature of 353 K to absorb CO_2 than the highest liquid temperature 313 K and 333 K with a concentration of 230480 ppm and increasing the levels of CH_4 amounted to 16,54%.

Kata Kunci: *Anaerobic digestion, kotoran sapi Cairan rumen, Effective Microorganism (EM), metana*

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	
LEMBAR PENGESAHAN	
KATA PENGANTAR	i
ABSTRAK.....	iii
ABSTRACT.....	v
DAFTAR ISI.....	vii
DAFTAR GAMBAR.....	ix
DAFTAR TABEL.....	xi
BAB 1. PENDAHULUAN	
1.1. Latar Belakang.....	1
1.2. Perumusan Masalah.....	7
1.3. Tujuan Penelitian.....	7
1.4. Manfaat Penelitian.....	8
BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA	
2.1. Bahan Baku.....	9
2.2. Bahan Berlignoselulosa.....	12
2.3. Proses Pretreatment Bahan Berlignoselulosa.....	14
2.4. Metana.....	15
2.5. Mekanisme Proses Anaerobik dalam Menghasilkan Metana.....	18
2.6. Cairan Rumen.....	20
2.7 <i>Effective Microorganism</i> (EM).....	24
2.8. Kotoran Sapi.....	25
2.9. Faktor Umum Yang Berpengaruh dalam Proses Anaerobik.....	27
2.10. <i>Batch Process</i>	29
2.11. Metode Untuk Meningkatkan Produksi Biogas.....	29
2.12 Metode Untuk Pemisahan Biogas dari CO ₂ dan H ₂ S.....	30
2.13 Absorbent K ₂ CO ₃	32
2.14 Alkoamine	33
2.15. Hasil Penelitian Sebelumnya.....	37

BAB 3. METODE PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian.....	43
3.2 Bahan dan Alat.....	43
3.3 Variabel Penelitian dan Kondisi Operasi.....	44
3.4 Tahapan Metodologi Penelitian.....	45
3.5 Metode Analisa.....	49
3.6 Pemisahan Biogas dari Komponen Impuritis.....	55

BAB 4. HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

4.1 Substrat Jerami Padi dan Kulit Kopi.....	57
4.2 Proses Pembentukan Biogas.....	59
4.3 Produksi <i>Volatile Fatty Acid</i> (VFA).....	67
4.4 Analisa H_2 dan CO_2	80
4.5 <i>Yield</i> Metana dan Komposisi Biogas.....	83
4.6 <i>Heating value</i> dan Uji Nyala.....	83
4.7 Pengaruh Temperatur Liquid.....	87

BAB 5. KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan.....	93
5.2 Saran.....	93

DAFTAR PUSTAKA.....	95
---------------------	----

APPENDIKS.....	A1-A8
----------------	-------

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Data Perkiraan Produksi Jerami di Berbagai Negara	10
Tabel 2.2	Komposisi Jerami Padi dan Nutrisi Jerami Padi	11
Tabel 2.3	Kandungan Kulit Kopi	13
Tabel 2.4	Komposisi CH ₄ pada Sumber Biogas Berbeda	17
Tabel 2.5	Solubilitas Metana dalam Air	18
Tabel 2.6	Komposisi Mikroorganisme Cairan Rumen	22
Tabel 2.7	Bakteri Utama Rumen	23
Tabel 2.8	Substrat Untuk Bakteri Methanogenesis di Dalam Rumen	25
Tabel 2.9	Perbandingan Karakteristik Pelarut Alkanolamine	37
Tabel 3.1	Variabel Mikroorganisme	46
Tabel 3.2	Variabel Waktu Sampling	46
Tabel 4.1	Kadar Selulotik Jerami Padi	57
Tabel 4.2	Kadar Selulotik Kulit Kopi	58
Tabel 4.3	Komposisi Biogas pada Jerami Padi	83
Tabel 4.4	Komposisi Biogas pada Kulit Kopi	84
Tabel 4.5	Heating Value pada Jerami Padi	85
Tabel 4.6	Heating Value pada Kulit Kopi	85
Tabel 4.7	Analisa Biogas Awal	86
Tabel 4.8	Pengujian Kandungan Metana dalam Biogas Setelah Proses Absorpsi ..	87
Tabel 4.9	Pengujian CO ₂ dalam Biogas dengan Metode Orsat	88

(halaman sengaja dikosongkan)

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Penipisan bahan bakar fosil secara global mengharuskan untuk mencari sumber energi alternatif. Biomassa memiliki potensi terbesar dan dianggap sebagai pilihan terbaik untuk memenuhi permintaan dan pasokan energi di masa depan. Produksi biofuel dari sumber daya terbarukan mengacu pada biomassa / bahan berlignoselulosa, karena sebagian besar bahan non-pangan murah dan berlimpah yang bersumber dari tanaman. Oleh karena itu, bahan baku berlignoselulosa dapat menawarkan potensi untuk memberikan biofuel pada generasi kedua (Simpson dkk, 2007).

Pada zaman global saat ini, energi merupakan persoalan yang krusial di berbagai belahan dunia. Peningkatan permintaan energi ini disebabkan oleh pertumbuhan populasi penduduk, menipisnya sumber cadangan minyak serta permasalahan emisi dari bahan bakar fosil. Selain itu, peningkatan harga minyak dunia perbarengan juga menjadi alasan yang serius menimpa banyak negara di dunia, terutama Indonesia. Rahman (2005), salah satu energi alternatif untuk memecahkan masalah di atas adalah pemanfaatan sumber daya yang selama ini belum dikelola secara maksimum di dalam sistem pertanian. Ketersediaan limbah pertanian (biomassa) di Indonesia merupakan suatu potensi sumberdaya untuk memproduksi energi alternatif terbarukan misalnya biogas (Sufyandi, 2001).

Biogas terdiri dari campuran metana CH_4 (55-70%), CO_2 (25-50%), H_2O (1-5%), H_2S (0-0,5%), N_2 (0-5%) dan NH_3 (0-0,05%) (Deublein dan Steinhauser, 2008). Biogas dihasilkan dihasilkan dari bahan-bahan organik yang terurai menjadi senyawa-senyawa pembentuknya dalam keadaan tanpa oksigen (*anaerob*). Fermentasi anaerobik biasa terjadi secara alami di tanah yang basah, seperti dasar danau dan di dalam tanah pada kedalaman tertentu. Proses fermentasi adalah penguraian bahan-bahan organik dengan bantuan mikroorganisme. Fermentasi *anaerob* dapat menghasilkan gas yang mengandung sedikitnya 50% metana. Gas inilah yang biasa disebut dengan biogas.

Komposisi biogas bergantung pada jenis bahan baku, temperatur, tekanan, dan pH di dalam reaktor (Rasi dkk, 2007). Komposisi biogas kira-kira CH_4 (50-70%), CO_2 (30-40%), H_2 (5-10 %), N_2 (1-2%), H_2O (0,3 %) dan sisanya H_2S (Karki, dkk (2005). Nilai kalor panas CH_4 ($37,78 \text{ MJ/m}^3$) membuat biogas menjadi sumber energi terbarukan yang baik. Efisiensi nilai kalor panas sebanding dengan konsentrasi CH_4 saat menggunakan alat pembakar. Konsentrasi minimum CH_4 sebaiknya 90 % (Harasimowicz dkk, 2007).

Jerami merupakan limbah hasil panen bahan makanan pokok beras yang berasal dari tanaman padi (*Oryza sativa*). Jerami merupakan bagian vegetatif dari tanaman padi (batang, daun, dan tangkai malai). Melimpahnya limbah jerami ini berbanding lurus dengan tingkat konsumsi masyarakat terhadap beras). Jerami selama ini belum dimanfaatkan secara optimum dan berpotensi untuk dikonversi menjadi biogas. Gas metana (biogas) sangat potensial untuk dimanfaatkan sebagai sumber energi pengganti bahan bakar dari energi fosil. Daerah-daerah pedesaan di Indonesia merupakan pusat produksi pertanian dan sumber bahan baku biogas berupa limbah pertanian berupa jerami padi.

Komposisi kimiajerami padi mengandung selulosa (32-47%), hemiselulosa (19-27%) dan lignin (5-24%) (Garrote et al, 2002; Maiorella, 1983; Saha, 2003; Zamora dan Crispin, 1995). Pada tahun 2010, Departemen Pertanian memperkirakan jumlah jerami yang dihasilkan lahan sawah se-Indonesia adalah 84 juta ton jerami. Pemanfaatan jerami ini selain sebagai pakan ternak dan pupuk organik masih bisa diambil gas metananya untuk sumber energi terbarukan (Trubus, 2010). Namun kenyataannya, jerami padi masih sering dibakar oleh para petani karena belum bisa memanfaatkannya sebagai sumber energi terbarukan.

Selain jerami padi, bahan berlignoselulosa yang keberadaannya melimpah dan dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku produksi biogas adalah kulit kopi. Limbah kulit kopi biasanya berupa daging buah yang secara fisik dengankomposisi mencapai 48%, terdiri dari kulit buah 42% dan kulit biji 6% (Zainuddin dan Murtisari, 1995). Sementara menurut Simanihuruk dkk., (2010), proporsi kulit kopi yang dihasilkan dalam pengolahan cukup besar, yaitu 40-45%. Padahal, kandungan kulit kopi masih cukup bagus, yaitu protein kasar 10,4%,

serat kasar 17,2% dan energi metabolismenya sebesar 14,43 MJ/kg (Zainuddin dan Murtisari, 1995). Komponen organik yang ada dalam pulp kopi meliputi selulosa (63%), lignin (17%), protein (11,5%), hemiselulosa (2,3%), tanin (1,80-8,56%), zat pektik (6,5%), gula reduksi (12,4%), non-gula pereduksi (2,0%), kafein (1,3%), asam klorogenat (2,6%) dan asam *caffeic* (1,6%) (Mussat dkk., 2011; Franca dkk., 2009; Mahadava dkk., 2004).

Dalam proses pengolahan kopi menghasilkan limbah yang merupakan sumber kontaminasi dan menimbulkan masalah lingkungan yang serius di negara-negara penghasil kopi. Limbah kulit kopi tersebut belum dimanfaatkan secara baik dan optimal, hal ini terlihat dari menumpuknya limbah kulit kopi di sekitar perkebunan rakyat dan tempat usaha penggilingan biji kopi khususnya di Indonesia. Oleh karena itu, pembuangan kulit kopi menjadi masalah lingkungan yang muncul di seluruh dunia karena pembusukannya. Kondisi ini dapat berakibat fatal untuk makhluk hidup yang berada di dalam air dan juga dapat menyebabkan bau, lebih jauh lagi bakteri yang dapat menyebabkan masalah kesehatan yang dapat meresap ke sumber air minum (Widyotomo, 2012). Oleh karena itu, pemanfaatan manajemen pengolahan limbah kulit kopi sangat diperlukan dan menjadi tantangan di dunia sebelum dibuang ke lingkungan, selain untuk menghasilkan biogas tetapi juga untuk mendegradasi kandungan material beracun seperti tanin, kafein, dan phenol yang berbahaya dalam proses biologis (Fan, 2003).

Dalam pemanfaatan jerami padi dan limbah kulit kopi untuk produksi biogas, ada dua hal utama yang penting dilakukan yang pertama adalah *pretreatment* terhadap selulosa, lignin, selulosa dan hemiselulosa. Ada beberapa macam metode *pretreatment* yang dipakai yaitu *pretreatment* mekanis (*mill*, *shredder*) untuk mengecilkan ukuran, *pretreatment* kimia (*chemical*) untuk menghancurkan, *pretreatment* thermal (*wet oxidation*) untuk merusak struktur (Fox dan Noike, 2004; Lin dkk., 2009; Tong dkk., 1990; Ueno dkk., 2007; Yen dan Brune, 2007). Pada penelitian sebelumnya, mikroorganisme yang digunakan untuk menghasilkan biogas dari limbah kulit kopi serta mendegradasi tanin, kafein dan phenol adalah mikroorganisme kotoran sapi, namun produksi gas sangat lambat, pada 2 bulan pertama hanya terbentuk 0,019 %

CH₄ dalam 1 liter gas yang dihasilkan maksimum gas CH₄ yang dihasilkan hanya 0.07 % per liter dalam waktu 8 bulan (Corro, 2013).

Dekomposisi bahan organik yang mengandung selulosa, hemiselulosa, dan lignin berlangsung sangat lambat. Taherzadeh dan Karimi (2008) menyatakan untuk mempercepat proses degradasi bahan organik mengandung lignoselulosa perlu dilakukan *pretreatment* bahan baku. Sidiras dan Koukios (1989) menunjukkan bahwa untuk menurunkan kristalinitas dengan penggilingan bahan jerami dengan sejumlah kecil gula akan memudahkan hidrolisis. Jin dan Chen, (2006) meneliti jerami padi dipotong 5-8 cm kemudian dimasak dengan *steam* 220 °C selama 5 menit akan meningkatkan *yield* gula dan hidrolisis enzimatis. Untuk meningkatkan produksi biogas dari jerami padi, kombinasi *pretreatment* dengan *grinding*, pemanasan, dan *treatment* ammonia akan memperoleh *yield* yang tertinggi (Zhang dan Zhang, 1999).

Mikroorganisme dapat juga digunakan untuk memproses lignoselulosa dan meningkatkan hidrolisis enzimatis. *White rot fungi* adalah mikroorganisme paling efektif digunakan dalam *pretreatment* biologi lignoselulosa (Sun dan Cheng, 2002). Taniguchi dkk, (2005) mengevaluasi *pretreatment* biologi jerami padi dengan empat jenis jamur putih yang dapat merubah struktur jerami padi dan meningkatkan kecepatan hidrolisis enzimatis. Penambahan EM-4 (*effective microorganism-4*) yang dikombinasikan dengan enzim α amylase pada pembentukan biogas dari limbah padat tapioka akan meningkatkan volume biogas menjadi 477,16%.

Pada penelitian ini, biomassa selulosa yang digunakan adalah jerami padi dan kulit kopi. Metode *pretreatment* yang dipakai dalam produksi metana dari biomassa diantaranya mekanis (*mill, shredder*), kimia (*chemical*), dan *thermal (wet oxidation)* (Fox dan Noike, 2004; Lin dkk, 2009; Tong dkk, 1990; Ueno dkk, 2007; Yen dan Brune, 2007). *Pretreatment* tersebut dapat memperbaiki *aksesability* dan *biodegradability* selulosa (Baba dkk, 2013). Selain metode diatas digunakan penambahan starter (inokulasi) mikroorganisme cairan rumen di dalam penelitian sebelumnya dan mendapatkan hasil konversi metana sebesar 73.4 % walaupun tanpa *pretreatment* mekanis, *thermal*, dan kimia (Baba dkk, 2013).

Cairan rumen atau *rumen fluid* didapatkan dari Rumah Pemotongan Hewan (RPH) Pegirian Surabaya. Potensi cairan rumen di RPH Pegirian Surabaya 1.560.000 liter/bulan (www.kanalsatu.com). Metana yang berasal dari proses *enteric fermentation* adalah salah satu sumber dari *green house gas* (GHG) (Takaneka, 2008). Potensi efek gas rumah kaca yang dihasilkan oleh metana 23x lebih kuat dari efek yang ditimbulkan oleh CO₂ (karbondioksida). Oleh karena itu, cairan rumen sangat baik jika diolah dan dimanfaatkan dalam proses produksi biogas karena biayanya murah dan jumlahnya berlimpah.

Penggunaan biogas sebagai bahan bakar secara luas dibatasi oleh kemurnian yang dimiliki. Keberadaan karbondioksida (CO₂) dan uap air (H₂O) sebagai komponen impuritis menyebabkan biogas tidak dapat digunakan secara luas (Deublein dan Steinhauser, 2008). Kemurnian metana (CH₄) dari produk biogas tersebut menjadi penting karena mempengaruhi nilai kalor yang dihasilkan. Dalam hal ini, komponen impuritis yang berpengaruh terhadap nilai kalor adalah karbon dioksida (CO₂) dan hidrogen sulfida (H₂S) yang bersifat korosif. Keberadaan CO₂ dalam gas CH₄ sangat tidak diinginkan, hal ini dikarenakan semakin tinggi kadar CO₂ dalam CH₄ maka akan semakin menurunkan nilai kalor CH₄ yang ditunjukkan adanya warna merah pada api yang dihasilkan (Burke, 2001).

Proses absorpsi CO₂ dan H₂S dengan pelarut secara fisik dan kimia adalah metode pemisahan yang paling ekonomis untuk memisahkan CO₂ dan H₂S dari aliran gas. Absorpsi CO₂ dan H₂S secara kimia dengan pelarut (absorpsi reaktif) adalah metode pemisahan yang dikembangkan dengan baik dan telah diaplikasikan pada berbagai proses komersial, termasuk pemurnian gas dan produksi ammonia (Cullinane, 2005). Proses tersebut menggabungkan sirkulasi pelarut yang mengandung *absorbent* reaktif seperti kalium karbonat (K₂CO₃) atau senyawa-senyawa alkanolamine seperti monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA), diisopropanolamine (DIPA), diglycolamine (DGA), triethanolamine (TEA), methyldiethanolamine (MDEA) dan amine 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP). Absorbenreaktif tersebut menyerap gas CO₂ dan H₂S secara kimia dalam *absorber* dan diregenerasi dalam *stripper* dengan menggunakan panas.

Proses absorpsi menggunakan *hot potassium carbonate* yang dikenal dengan proses *benfield* telah digunakan secara komersial selama beberapa tahun (Astarita, 1980). Penggunaan larutan K_2CO_3 encer dalam absorpsi CO_2 digunakan secara luas terutama dalam pemisahan CO_2 dari gas sintesis dan gas alam. Hal ini dikarenakan larutan tersebut memiliki stabilitas tinggi, biaya rendah dan kebutuhan energi untuk regenerasi pelarut rendah, tetapi laju reaksi lambat dibandingkan senyawa alkanolamine (Gosh, 2009).

Untuk mengatasi laju reaksinya yang lambat, maka perlu dilakukan penambahan promotor dalam larutan K_2CO_3 sehingga dapat meningkatkan laju perpindahan massa CO_2 (Rahimpour dan Kashkooli, 2004; Yih dan Sun, 1987; Thee dkk, 2012). Senyawa K_2CO_3 dengan promotor senyawa alkanolamine menunjukkan cara yang efektif untuk meningkatkan keseluruhan *performance* bahan pelarut, khususnya senyawa alkanolamine kelompok *primary* dan *secondary*. Pada penelitian ini promotor senyawa alkanolamine yang digunakan adalah diethanolamine (DEA). Pengaruh penambahan promotor amine dalam larutan Na_2CO_3 dan K_2CO_3 dipelajari oleh Knuutila dan Svensen (2009) yang menghasilkan bahwa larutan K_2CO_3 memberikan hasil lebih baik dibandingkan dengan Na_2CO_3 .

Untuk menghilangkan H_2S dari biogas dilakukan dengan cara absorpsi reaktif menggunakan absorben larutan Fe-EDTA yang dibuat dengan melarutkan $FeCl_3$ dan garam disodium ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA) dihidrat dengan air dengan konsentrasi 0.2 M. Pada proses ini garam Ferri berubah menjadi garam Ferro. Garam Ferro ini dapat diregenerasi dan diubah kembali menjadi garam Ferri dengan cara sederhana yaitu dengan dioksidasi menggunakan udara. Proses ini tidak memerlukan tekanan tinggi dan suhu tinggi, cukup dengan tekanan atmosfer dan suhu ambien. Sehingga biaya operasi untuk proses ini sangatlah rendah. Biaya peralatan juga tidak terlalu mahal. Sebagai gambaran, gas bio yang mengandung 2.2% mole H_2S dengan laju $100 \text{ cm}^3/\text{detik}$ dapat dihilangkan hampir seluruh H_2S dengan menggunakan kolom dengan diameter 10 cm yang diisi *raschig ring* berdiameter 1 cm sampai ketinggian 100 cm. Untuk laju alir gas yang lebih besar, diameter kolom dapat ditentukan berdasar kriteria

flooding dan diameter *packing* ditentukan berdasar perbandingan diameter *packing* terhadap diameter kolom lebih kecil atau sama dengan 1:10 sedang tinggi *packing* relatif tetap 100 cm untuk komposisi biogas yang sama dan persen penghilangan H_2S yang sama (Altway, 2008).

Penelitian ini dilakukan untuk membandingkan pengaruh inokulasi mikroorganisme cairan rumen, kotoran sapi, dan EM terhadap *yield* produksi metana pada jerami padi dan kulit kopi dan peningkatan kualitas biogas dari CO_2 dan H_2S . Setelah diproduksi, biogas dari masing-masing digester dipisahkan atau dimurnikandari gas- gas lain, seperti H_2S dan CO_2 . Pemisahan biogas dari CO_2 dilakukan dengan *absorbent* K_2CO_3 dengan promotor diethanolamine (DEA), sedangkan untuk pemisahan biogas dari H_2S menggunakan *absorbent* Fe-EDTA.

1.2 Perumusan Masalah

Dari uraian latar belakang di atas, maka dapat dirumuskan permasalahan sebagai berikut :

1. Bagaimana pengaruh inokulasi mikroorganisme kotoran sapi, cairan rumen (*rumen fluid*), dan mikroorganisme efektif (EM) terhadap *yield* produksi metana pada jerami padi dan kulit kopi.
2. Bagaimana proses pemisahan biogas dari karbondioksida (CO_2) dengan menggunakan *absorbent* K_2CO_3 dengan promotor *diethanolamine* (DEA).
3. Bagaimana efektivitas produksi gas metana setelah dilakukan pemisahan absorpsi reaktif menggunakan *absorbent* K_2CO_3 dan diethanolamine (DEA) sebagai promotor.

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk :

1. Mengetahui pengaruh inokulasi mikroorganisme cairan rumen, kotoran sapi, dan mikroorganisme efektif (EM) terhadap *yield* produksi metana pada jerami padi dan kulit kopi.
2. Melakukan pemisahan biogas dari CO_2 dengan menggunakan *absorbent* K_2CO_3 dengan promotor diethanolamine (DEA).

3. Mengetahui efektivitas produksi gas metana setelah dilakukan pemisahan CO_2 menggunakan metode absorpsi reaktif dengan *absorbent* K_2CO_3 dan diethanolamine (DEA) sebagai promotor.

1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat yang akan didapatkan dalam penelitian ini adalah:

1. Memberikan solusi terhadap permasalahan limbah jerami yang sangat melimpah untuk menopang keberlangsungan pemenuhan kebutuhan energi terbarukan yang semakin meningkat akhir-akhir ini.
2. Mengatasi gas rumah kaca dan memberikan dampak kesehatan yang baik pada lingkungan karena limbah cairan rumen yang dibuang begitu saja akan mencemari lingkungan dan menghasilkan gas metana yang berbahaya bagi lapisan ozon.
3. Sisa atau residu dari jerami padi dan kulit kopi yang dimanfaatkan dalam proses anaerobik akan menghasilkan pupuk kompos yang sangat bagus untuk lahan pertanian. Sehingga sangat membantu petani dalam memenuhi kebutuhannya pada pupuk.
4. Menghasilkan produk biogas dengan kualitas baik dengan konsentrasi CO_2 dan H_2S dengan melakukan pemisahan biogas dari komponen impuritis seperti CO_2 dan H_2S dengan metode *absorpsi* reaktif menggunakan *absorbent* K_2CO_3 dengan promotor diethanolamine (DEA) untuk pemisahan CO_2 , sedangkan untuk pemisahan H_2S menggunakan *absorbent* Fe-EDTA.

BAB 2

KAJIAN PUSTAKA

2. 1 Bahan Baku

2.1.1 Jerami Padi

Jerami merupakan bagian vegetatif dari tanaman padi (batang, daun, dan tangkai malai). Pada waktu tanaman dipanen, jerami adalah bagian tanaman yang tidak diambil. Bobot Jerami padi merupakan fungsi dari ketersediaan air, varietas, nisbah gabah/jerami, cara budidaya, kesuburan tanah, musim, iklim dan ketinggian tempat. Jerami terdiri atas daun, pelepah daun, ruas atau buku. Ketiga unsur ini relatif kuat karena mengandung silika dan selulosa yang tinggi sehingga pelapukannya memerlukan waktu. Namun jika diberi perlakuan tertentu akan mempercepat terjadi perubahan strukturnya (Makarim, 2007).

Produksi jerami padi di Indonesia juga merupakan salah satu yang terbesar. Pada Tabel 2.1 berikut dapat dilihat data produksi jerami padi di berbagai negara. Jerami padi terdiri dari tiga bagian yaitu helai daun, pelepah daun dan batang yang dapat dibagi lagi atas ruas dan buku yang proporsinya sangat kecil. Proporsi helai daun adalah 15-27%, pelepah daun 23-30% dan ruas adalah, 15-37% (Sitorus, 2002).

Tabel 2.1 Data perkiraan Produksi Jerami di Berbagai Negara

Negara	Luas Panen (‘000 ha)	Produksi (‘000 Ton)	Prakiraan Produk Jerami (‘000 Ton)’)
Cina	30.503	190.168	285.252
India	44.600	161.500	242.250
Indonesia	11.523	51.000	76.500
Bangladesh	10.700	35.821	53.732
Vietnam	7.655	32.554	48.831
Thailand	10.048	23.403	35.105
Myanmar	6.211	20.125	30.188
Filipina	4.037	12.415	18.623
Jepang	1.770	11.863	17.796
Brasil	3.672	11.168	16.752
Amerika Serikat	1.232	8.669	13.004

Korea Selatan	1.072	7.067	10.600
Pakistan	2.312	7.000	10.500
Nepal	1.550	4.030	6.045
Nigeria	2.061	3.277	4.916

*) angka perkiraan, berdasarkan *grain ratio* 2 : 3

Sumber : Maclean *et al.* (2002) di dalam makarim (2007)

Tabel 2.2 Komposisi Jerami Padi dan Nutrisi Jerami Padi

Keterangan	Komposisi
Selulosa (%)	37.71
Hemiselulosa (%)	21.99
Lignoselulosa (%)	16.62
EM (Kkal/kg)	3.799,00
Bahan kering	92,00
(%)Protein Kasar	5,31
(%)	3,32
Lemak Kasar (%)	32,14
Serat Kasar (%)	22,25
Abu (%)	

(Dewi (2002) , Sarwono danArianto , 2003)

2.1.2 Kulit kopi

Menurut Londra(2002) hasil pengolahan kopi akan menyisakan limbah, yaitu kulit buah dan kulit biji. Limbah kopi dibedakan menjadi dua macam, yaitu limbah pada pengolahan kopi merah (masak) dan limbah pengolahan kopi hijau (mentah). Pengolahan kopi merah diawali dengan pencucian, perendaman, dan pengupasan kulit luar. Proses ini akan menghasilkan 65 persen biji kopi dan 35 persen limbah kulit kopi. Limbah kulit kopi selama ini tidak mengalami pemrosesan di pabrik karena yang digunakan hanya biji kopi yang kemudian dijadikan bubuk kopi instan (Budiman, 2010).

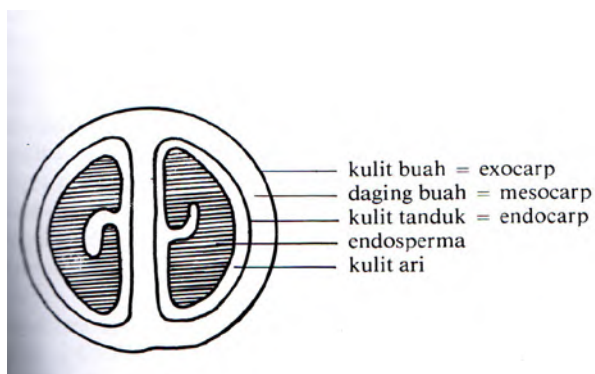
Pengolahan kopi secara basah akan menghasilkan limbah padat berupa kulit buah pada proses pengupasan buah (*pulping*) dan kulit tanduk pada saat penggerbusan (*hulling*). Limbah padat kulit buah kopi belum dimanfaatkan secara optimal, umumnya ditumpuk di sekitar lokasi pengolahan selama beberapa bulan, sehingga timbulnya bau busuk dan cairan yang mencemari lingkungan.

Limbah kulit buah kopi memiliki kadar bahan organik dan unsur hara yang memungkinkan untuk memperbaiki tanah. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kadar C-organik kulit buah kopi adalah 45,3 %, nitrogen 2,98 %, fosfor

0,18 % dan kalium 2,26 %. Selain itu kulit buah kopi juga mengandung unsur Ca, Mg, Mn, Fe, Cu dan Zn. Dalam 1 ha areal pertanaman kopi akan memproduksi limbah segar sekitar 1,8 ton setara dengan produksi tepung limbah 630 kg (Dirjen Perkebunan, 2008).

Limbah kulit kopi yang diperoleh dari proses pengolahan kopi dari biji utuh menjadi kopi bubuk. Proses pengolahan kopi ada 2 macam, yaitu (1) Pengolahan kopi merah/masak dan (2) Pengolahan kopi hijau/mentah. Pengolahan kopi merah diawali dengan pencucian dan perendaman serta pengupasan kulit luar, proses ini menghasilkan 65% biji kopi dan 35% limbah kulit kopi. Limbah kopi sebagian besar dimanfaatkan sebagai pupuk pada tanaman kopi dan tanaman disekitarnya, sebagian kecil digunakan sebagai media budidaya jamur serta dimanfaatkan sebagai bahan jamu tradisional. Biji kopi kemudian dikeringkan dengan *oven* dan hasilnya adalah biji kopi kering sebanyak 31%, kemudian kopi digiling dan menghasilkan 21% beras kopi (kopi bubuk) dan 10% berupa limbah kulit dalam. Limbah yang dihasilkan dari proses ini (kulit dalam) pada umumnya dimanfaatkan sebagai pupuk, namun sebagian diantaranya dimanfaatkan oleh pengrajin jamu tradisional sebagai bahan jamu (Muryanto dkk., 2004) .

Kulit kopi terdiri dari 3 (tiga) bagian, yaitu : 1). Lapisan bagian luar tipis yakni yang disebut "*Exocarp*"; lapisan ini kalau sudah masak berwarna merah. 2). Lapisan Daging buah; daging buah ini mengandung serabut yang bila sudah masak berlendir dan rasanya manis, maka sering disukai binatang kera atau musang. Daging buah ini disebut "*Mesocarp*". 3). Lapisan Kulit tanduk atau kulit dalam; kulit tanduk ini merupakan lapisan tanduk yang menjadi batas kulit dan biji yang keadaannya agak keras. Kulit ini disebut "*Endocarp*".



Gambar 2.1 Kulit daging buah kopi(AAK, 1988).

Kulit buah kopi merupakan limbah dari pengolahan buah kopi untuk mendapatkan biji kopi yang selanjutnya digiling menjadi bubuk kopi. Kandungan zat makanan kulit buah kopi dipengaruhi oleh metode pengolahannya apakah secara basah atau kering seperti terlihat pada Tabel 2.1. Kandungan zat makanan kulit buah kopi berdasarkan metode pengolahan. Pada metode pengolahan basah, buah kopi ditempatkan pada tangki mesin pengupas lalu disiram dengan air, mesin pengupas bekerja memisahkan biji dari kulit buah. Sedangkan pengolahan kering lebih sederhana, biasanya buah kopi dibiarkan mengering pada batangnya sebelum dipanen, selanjutnya langsung dipisahkan biji dan kulit buah kopi dengan menggunakan mesin (Rury dan Titik, 2013)

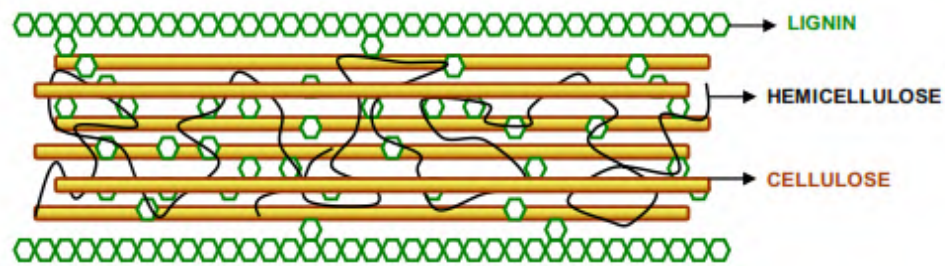
Tabel 2.3 Kandungan Kulit Kopi

No	Kandungan	Prosentase (%)
1	Selulosa	63
2	Hemiselulosa	2,3
3	Lignin	17
4	Protein	11,5
5	Tanin	1,8-8,56
6	Pektin	6,5

(Corro, dkk 2013)

2.2 Bahan Berlignoselulosa

Bahan berlignoselulosa sebagian besar terdiri dari tiga jenis polimer yaitu selulosa, hemiselulosa, dan lignin, yang terkait satu sama lain (Fengel dan Wegener, 1984). Selulosa memiliki subunit D-Glukosa yang dihubungkan dengan ikatan β -1,4 glicosidik (Fengel dan Wegener, 1984). Selulosa pada tanaman terdiri dari bagian-bagian dengan kristal terstruktur, dan bagian-bagian tidak terstruktur (*amorf*).



Gambar 2.2 Struktur selulosa, hemiselulosa, dan lignin (Mussato and Teixeira, 2010)

2.2.1 Selulosa

Selulosa ($C_6H_{16}O_5$)_n adalah bagian utama tanaman, berupa homopolisakarida dengan derajat polimerisasi *n*. Derajat polimerisasi untuk selulosa tumbuhan adalah 305 sampai 15.300 (Widjaja, 2009).

2.2.2 Hemiselulosa

Hemiselulosa adalah struktur karbohidrat kompleks yang terdiri dari polimer yang berbeda dari pentosa (seperti xilosa dan arabinosa), heksosa (seperti manosa, glukosa, dan galaktosa), dan asam gula. Komponen dominan hemiselulosa dari kayu keras dan tanaman pertanian, seperti rumput dan jerami adalah xilan, sementara untuk kayu lunak adalah glukomanan (Fengel dan Wegner, 1984; Saha, 2003).

Hemiselulosa berfungsi menghubungkan antara lignin dan serat selulosa dan membuat jaringan antara selulosa, hemiselulosa, dan lignin menjadi lebih kaku (Laureano-Perez dkk., 2005).

Hemiselulosa adalah polimer dengan rantai yang relative lebih pendek dan bercabang, terdiri dari monomer-monomer seperti xilosa, arabinosa, glukosa, manosa, dan galaktosa dengan struktur *amorf* (Bailey dan Ollis, 1986). Hemiselulosa berfungsi sebagai pendukung dinding sel dan sebagai perekat.

2.2.3 Lignin

Lignin adalah salah satu polimer yang berlimpah di alam dan terdapat di dinding sel. Lignin sama seperti hemiselulosa, biasanya larut dalam air pada 180 °C dalam kondisi netral (Bobleter, 1994). Kelarutan lignin dalam kondisi asam,

netral atau alkali tergantung pada prekursor (*p*-kumaril, koniferil, alkohol *synapil* atau kombinasi masing-masing) dari lignin (Grabber, 2005).

Lignoselulosa adalah polimer yang *amorf* dengan berat molekul yang besar dan struktur yang kompleks. Lignoselulosa lebih tahan terhadap serangan jamur, bakteri dan proses hidrolisis oleh asam (Widjaja, 2009). Selulosa adalah penguat batang tanaman, lignoselulosa berfungsi melindungi selulosa dari kerusakan kimiawi dan biologis, sedangkan hemiselulosa adalah pengikat keduanya (Lee, 1992).

2.3. Proses Pretreatment Bahan Berlignoselulosa

Proses *pretreatment* diperlukan untuk mempermudah degradasi bahan berlignoselulosa, hemi selulosa dan selulosa sehingga mudah dihidrolisis dan difermentasikan secara anaerobik untuk menghasilkan metana.

Proses degradasi bahan berlignoselulosa dari limbah pertanian dipengaruhi oleh komposisi substrat limbah, kristalinitas selulosa dan ukuran partikel. Proses *pretreatment* yang dilakukan adalah secara mekanis dan kimiawi. *Pretreatment* mekanis yang dipakai adalah *milling* dan *attrition*. *Pretreatment* kimiawi bertujuan untuk menghancurkan ikatan lignin sehingga komponen hemiselulosa dan selulosa lebih mudah didegradasi. Beberapa *pretreatment* kimiawi bahan diantaranya adalah *pretreatment* asam dan *pretreatment* basa dan *pretreatment* ammonia (Mosier dkk., 2005). *Pretreatment thermal* dilakukan dengan *wet oxidation* (Fox dan Noike, 2004).

Selain menggunakan pretreatment kimiawi dan mekanis, *pretreatment* biologis juga dipakai dalam proses degradasi lignoselulosa. Salah satu *pretreatment* biologis yang dipakai adalah penggunaan *rumen fluid* atau cairan rumen (Baba dkk. 2013).

Penelitian mengenai perombakan lignin selama ini banyak dilakukan pada jamur *wood rot fungi*, hanya beberapa penelitian yang melaporkan penggunaan bakteri sebagai perombak lignin (Odier dkk., 1981). Hasil penelitian Ruttimann dkk., (1991) menunjukkan bahwa bakteri memiliki kemampuan enzimatis dalam penggunaan senyawa aromatikbercincin (*aromatic ring*) dan rantai samping yang ada pada lignin. Bakteri juga berperan dalam perombakan

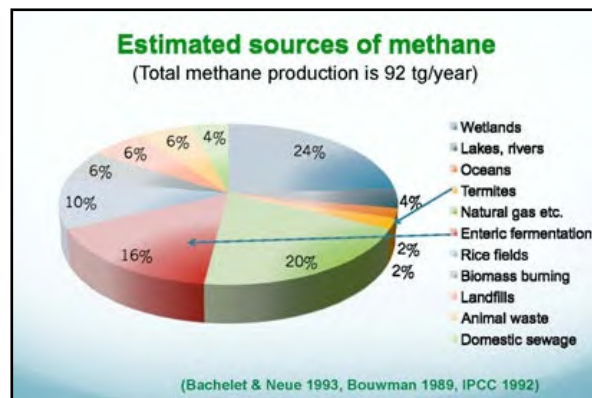
lebih lanjut pada senyawa *intermediate* hasil perombakan jamur (Ruttimann dkk., 1991). Dua kelompok bakteri perombak lignin adalah *Pseudomonas* dan *Flavobacterium* (Subba Rao, 2001). Genus bakteri perombak lignin lainnya adalah *Micrococcus* dan *Bacillus* yang diisolasi dari sampah domestik (Martani dkk., 2003), kedua isolat ini dilaporkan mampu mendegradasi lignin masing-masing 75 % dan 78 %.

Enzim perombak lignin dihasilkan oleh aktinobakteria dari genus *Streptomyces*. Walaupun biodegradasi lignin umumnya terjadi secara aerob, namun beberapa peneliti telah melaporkan bahwa mikroba anaerob dalam rumen dipercaya dapat merombak lignin (Peres dkk., 2002, dan protein enzim serupa lakase dari bakteri telah diisolasi dan digunakan dalam proses pembuatan kompos.

Beberapa penelitian mengenai perombakan anaerob untuk mengubah biomassa lignoselulosa menjadi metana telah dilakukan, namun dibutuhkan pengembangan lebih lanjut dari teknologi ini, misalnya dengan pemilihan bakteri yang toleran terhadap lingkungan agar diperoleh potensi ekonominya. Akin dan Benner (1988) mengatakan bahwa bakteri rumen memiliki efektivitas lebih tinggi dibandingkan jamur dalam merombak lignin menjadi gas. Derivat lignin dalam lingkungan anaerob merupakan prekursor pembentuk gas metan (Colberg, 2001).

2.4 Metana

Metana adalah senyawa hidrokarbon gugus alkana dengan satu atom C tunggal (C1) dan empat ikatan tunggal atom hidrogen (Fessenden, 1986). Metana memiliki titik didih -161.5°C dan titik beku -183°C (Solomons, 1976). Metana bisa didapatkan secara alami dari alam, dan juga bisa didapatkan dari proses anaerobic bahan organik. Metana yang berasal dari proses *enteric fermentation* / hewan ternak, adalah salah satu sumber dari *green house gas* (GHG) (Takeneka, 2008). Potensi efek gas rumah kaca yang dihasilkan oleh metana 23x lebih kuat dari efek yang ditimbulkan oleh karbondioksida. Total estimasi sumber metana seluruh dunia adalah 92 ton gros per tahun, dengan komposisi 24 % dari lahan gambut, 20 % dari *natural gas*, 16 % dari *enteric fermentation* data dari IPCC tahun 1992. Sebagian besar proses *enteric fermentation* adalah proses yang terjadi pada rumen (Takeneka, 2008). Seperti yang ditunjukkan pada gambar 2.5



Gambar 2.3 Estimasi sumber metana (Takaneka, 2008)

Berdasarkan sumbernya, komposisi *property* CH₄ bisa dilihat dari Gambar 2.3 dengan komposisi CH₄ terbesar adalah pada biogas sebanyak 70 – 90 % CH₄ dan gas alam sebanyak 90 %. Salah satu kekurangan dari CH₄ yang bersumber dari biogas adalah kandungan H₂S dan CO₂ yang masih tinggi dari pada CH₄ yang bersumber dari gas alam.

Tabel 2.4 Komposisi Properti dari CH₄ pada Sumber Biogas yang Berbeda

Gas	Biogas	Landfill gas	Natural Gas
CH ₄	70-90	65-65	90
Hidrokarbon (%)		0	9
H ₂ (%)		0-3	0
CO ₂ (%)	0-40	15-50	1
N ₂ (%)	0.2	5-40	0.3
O ₂ (%)		0-5	0
H ₂ S (ppm)	0 -4000	0-100	3
NH ₃	100	5	0
Heating value, (kWh/Nm ³)	6.5	4.4	11.0

(Grande, 2007)

2.4.1 Sifat Fisik dan Kimia Metana

Sifat fisika metana sebagai berikut :

- Berat molekul : 16,04 gram/mol
- Densitas : $7,2 \times 10^{-4}$ gram/ ml (pada 1 atm dan 0°C)
- Titik didih : -161,4 °C

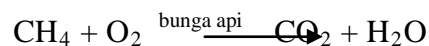
- Titik leleh : -182,6 °C
- Nilai kalor CH₄ : 13.279,302 Kkal/kg (Fessenden, 1989)
- Nilai kalor biogas : 6.720 – 9660 Kkal/kg (Harasimowicz dkk., 2007)
- d_p : 3,8 °A (Wen-Hui Lin dkk., 2001)
- T_c : 109,4 K (Pabby dkk., 2009)
- Solubilitas metana dalam air dapat dilihat dalam Tabel 2.5

Tabel 2.5 Solubilitas Metana dalam Air (Perry, 1997)

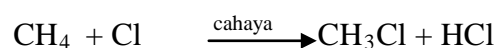
T, °C	0	5	10	15	20	25	30	35
10 ⁻⁴ x H	2,24	2,59	2,97	3,37	3,76	4,13	4,49	4,86
T, °C	40	45	50	60	70	80	90	100
10 ⁴ x H	5,20	5,51	5,77	6,26	6,66	6,82	6,92	7,01

Sifat kimia metana (Fessenden, 1989) sebagai berikut:

- Reaksi pembakaran sempurna gas metana menghasilkan gas karbondioksida dan uap air.



- Reaksi halogenasi gas metana menghasilkan klorometana dan HCl



2.4.2 Manfaat Biogas dalam Kehidupan

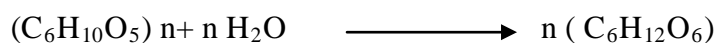
Manfaat pembuatan biogas dari antara lain:

1. Gas yang dihasilkan dapat mengganti *fuel* seperti LPG atau natural gas, dimana 1,7 m³ biogas setara dengan 1 liter *gasoline*.
2. Gas yang dihasilkan dapat digunakan untuk sumber energi menyalakan lampu, dimana 1 m³ biogas dapat digunakan untuk menyalakan lampu 60 Watt selama 7 jam.
3. Limbah digester biogas, baik yang padat atau cairan dapat dimanfaatkan sebagai pupuk organik.

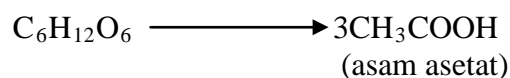
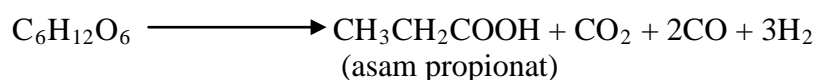
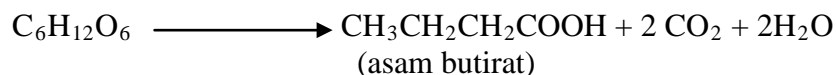
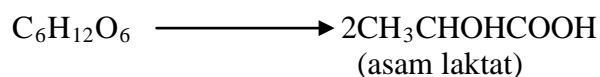
2.5. Mekanisme Proses Anaerobik dalam Menghasilkan Metana

Metana adalah salah satu gas yang dihasilkan dalam proses pembuatan biogas. Biogas dihasilkan dari proses anaerobik senyawa organik kompleks, seperti lipid polisakarida, protein, lemak, asam nukleat dan lain sebagainya (Yadvika dkk., 2004). Prosesnya bisa dibagi dalam tiga tahap sebagai berikut :

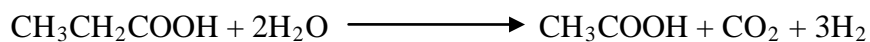
1. Tahap Hidrolisis ; Proses hidrolisis memecah molekul organik kompleks menjadi unit yang lebih kecil sebagai contoh gula / monosakarida, asam amino, *alcohol*, *fatty acid*, dan senyawa *organic* lain yang lebih sederhana. Proses ini dibantu oleh bakteri *strict anaerob* seperti *Bactericides*, *Clostridia* dan *facultative anaerob* seperti *Streptococcus* (Yadvika dkk., 2004). Reaksi yang terjadi dalam proses ini sebagai berikut :



2. Tahap Acidogenesis ; pada proses ini bakteri *acidogenic* (bakteri penghasil asam) memecah molekul gula menjadi *volatil fatty acid* (VFA) misalnya laktat, butirat, propionat, dan asetat, juga terbentuk CO_2 , NH_3 , H_2S dan H_2 (Grande, 2007) . Jenis reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :



Pada proses ini, bakteri acetanogen mengubah molekul organik menjadi CO_2 dan utamanya adalah asam asetat. Bakteri ini adalah *Syntrophobacter Wolinii* (mendegradasi propionat menjadi asam asetat , CO_2 dan H_2) dan *syntrophobacter wolinii* mengoksidasi asam lemak bersama dengan bakteri pengguna H_2 . Propionat, asam lemak berantai panjang, alkohol, beberapa senyawa aromatik seperti benzoat dan asam – asam organik lainnya diproduksi oleh bakteri acetogen bersama – sama dengan bakteri metanogen. Degradasi propionat menurut reaksi:



(asam propionat)

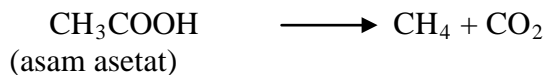
(asam asetat)

3. Tahap Metanogenesis ; pada proses ini, bakteri *methanogenic archaea* seperti *Methanosarcina Sp* dan *Methanotherix Sp* yang mengubah H₂ dan asam asetat menjadi CO₂, CH₄ dan air, dan mengubah H₂ dan asam propionat menjadi CH₄ dengan bakteri *Methanobacterium*, *Methanococcus* (Yadvika dkk., 2004). Jenis-jenis reaksinya adalah sebagai berikut :

- a) *Hydrogenotrophic metanogens*, proses metanogen yang menggunakan hidrogen dan bereaksi dengan karbon dioksida.



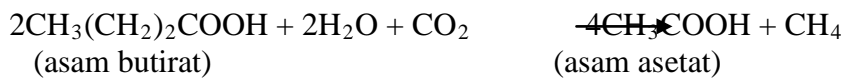
- b) *Acetrophic metanogens*, disebut juga *acetoclastic* atau metanogen yang memecah asam asetat menjadi metana dan CO₂ oleh bakteri *Methanosarcina Sp* dan *Methanotherix Spp*.



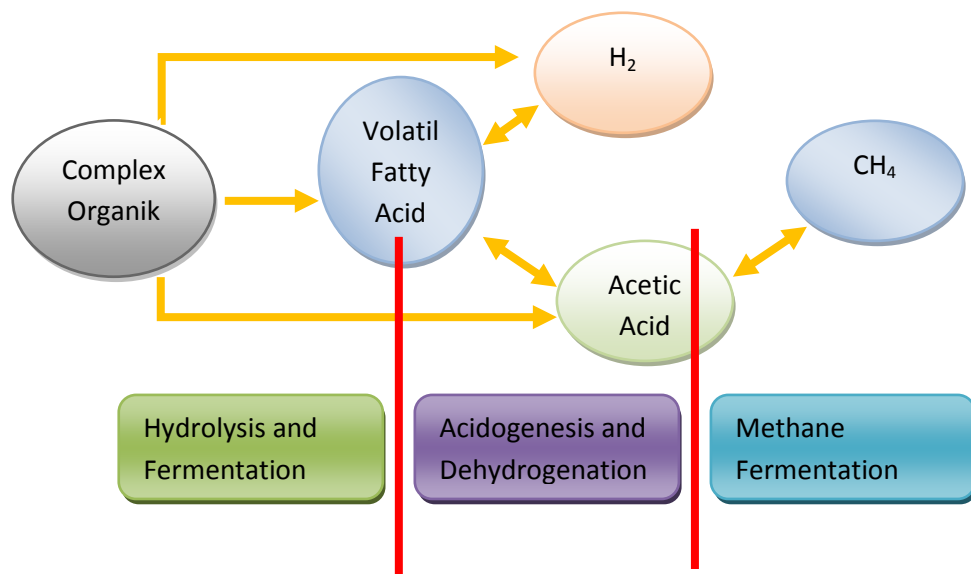
- c) Pembentukan metana dari asam propionate yang bereaksi dengan air



- d) Proses metanogenesis dengan reaksi antara asam butirat dengan air dan karbondioksida



Tiga tahap proses diatas terjadi berkesinambungan dan sinergis. Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.6, dimana proses metanogenesis mengontrol kecepatan pembentukan metana, karena laju reaksinya sangat lambat dibandingkan proses acidogenesis.

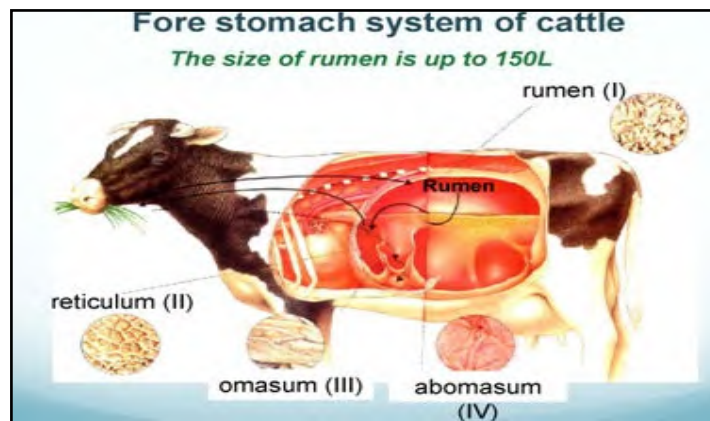


Gambar. 2.4 Tahapan Proses Anaerobik Yang Sinergis dan Berkesinambungan (Yadvika dkk, 2004)

Bakteri *methanogen* sangat cocok pada pH netral sampai basa dan sangat sensitif terhadap perubahan. Produksi metana berlangsung dalam digester dan beroperasi dalam kondisi mesofilik (293-313 K / 25 – 40°C) dan kondisi termofilik (323-333K / 50 -65°C) (Gavala, dkk., 2003). Digester mesofilik berfungsi secara optimal pada suhu antara 30-35°C. Gas yang dihasilkan dalam proses dibiodigester selain metana adalah CO₂, H₂S, sikloalkana, air, dan kontaminan kecil (O₂, N₂, NH₃, Cl₂, F₂, dll) (Wellinger, 2009). Komposisi akhir dari biogas tergantung dari variabel dan sangat bergantung pada material organik yang dipakai dalam proses (Pettersson dan Wellinger, 2009).

2.6. Cairan Rumen

Rumen adalah bagian pertama (*first stomach*) didalam lambung sapi yang harus dilewati sebelum makanan dicerna lebih lanjut oleh sistem pencernaan lainnya. Ukuran rumen adalah 150 – 200 l seperti tampak pada Gambar 2.5



Gambar 2.5 Rumen dan tampak samping perut sapi (Takeneka, 2008)

Cairan rumen dari sapi mengandung dua quadrillion bakteri dan 1 miliar protozoa. Banyak diantara bakteri tersebut adalah mikroorganisme selulotik anaerobik, dan mampu menghidrolisis selulosa dengan efisiensi yang tinggi, dengan waktu tinggal *solid/solid residence time* (SRT) yang sangat pendek (sekitar 23-30 jam) (Chynoweth dkk. 2003; Hungate, 1966 ; Song dkk. 2005). Komposisi lengkap mikroroganisme cairan rumen berdasarkan populasinya dijelaskan dalam Tabel 2.6 dibawah ini:

Tabel 2.6 Komposisi Mikroorganisme Cairan Rumen

NamaMikroorganisme	Jumlah
Protozoa	10^6 /g
Arcaea	10^8 /g
Bakteri	10^{10} /g
Fungi	10^4 /g

(Takeneka, 2008)

Fungsi cairan rumen menurut Takeneka (2008) adalah mendegradasi fiber, menghasilkan protein, menghasilkan *volatile fatty acid* (VFA), memecah nutrisi, dan menghasilkan metana.

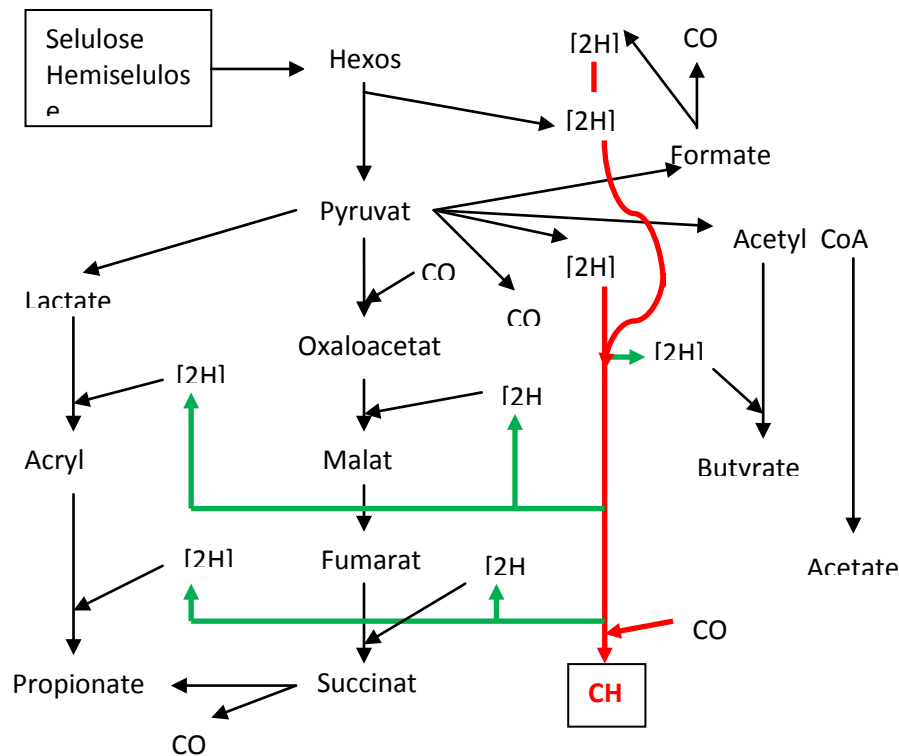
Jenis bakteri utama rumen (Takeneka, 2008) menurut dengan fungsinyabisa dilihat dalam Tabel 2.7 dibawah ini :

Tabel 2.7 Bakteri Utama Rumen

Fungsi	Jenis Bakteri	Morfologi Bakteri
Pendegradasi selulosa	-Fibrobacter succinogens -Ruminococcus Albus -Ruminococcus flavefaciens	Gram -, batang/ rods Gram +, coccus/cocci Gram +, coccus/cocci
Pemakan hemiselulosa dan pektin	-Prevotella ruminocola -Butyrivibrio fibrisolvens	Gram -, batang/rods Gram +, batang/rods
Starchfermenter (pemfermentasi pati)	-Ruminobacter amylophilus -Streptococcus bovis	Gram -, rods Gram +, rods
Pemakan asam organik	-Megasphaera elsdenii -selenomonas ruminantium	Gram -, cocci Gram -, rods

(Takeneka, 2008)

Setiap tahun jumlah hewan ternak diseluruh dunia meningkat 15 miliar ekor, dengan jumlah total sebanyak 3 billion sapi. Yang membutuhkan 10000 MT material berselulosa untuk di konsumsi (Takeneka, 2008). Jadi sumber mikroba rumen sangat melimpah untuk dimanfaatkan. Potensi limbah cairan rumen di RPH Pegirian Surabaya adalah 260 ekor sapi (rata-rata yang dipotong tiap hari) x 200 L = 5200 liter/hari atau dalam satu bulan sekitar 7800 ekor sapi atau 1.560.000 liter/per bulan (www.kanalsatu.com)



Gambar 2.6 Mekanisme produksi metana di dalam rumen (Takeneka, 2008)

Gambar 2.6 menunjukkan selulosa, hemiselulosa dan *starch* (bubur pati) akan terhidrolisi menjadi glukosa yang akan dipecah menjadi hexosa, kemudian hexosa akan menghasilkan asam piruvat dan dua atom hidrogen. Pyruvate akan terurai lagi menjadi asam laktat, asam format, oxaloasetat, *acetyl CoA*, karbondioksida, dan dua atom hidrogen. Kemudian karbondioksida yang terbentuk akan bereaksi dengan oxaloasetat menjadi asam malat, sedangkan hidrogen yang terbentuk akan bereaksi dengan asam laktat menjadi *Acryl CoA*, *Acryl CoA* akan bereaksi lagi dengan sisa hidrogen menjadi asam propionat. Hidrogen juga akan bereaksi dengan asam malate membentuk asam fumarat. Asam fumarat juga bereaksi dengan hidrogen membentuk *succinate*, sedangkan *succinate* akan terurai menjadi karbondioksida dan asam propionat.

Asam format yang terbentuk dari piruvat akan terurai menjadi CO_2 dan H_2 . *Acetyl CoA* akan bereaksi dengan hydrogen membentuk butirir, dan sisanya akan terurai menjadi asam asetat. CH_4 akan terbentuk sebagai produk akhir dari reaksi antara H_2 dengan CO_2 .

Tabel 2.8 Substrat untuk Bakteri *Methanogens* di dalam Rumen

Jenis Bakteri	Substrat
Methanobacteriaceae: -Methanobacterium formicium -Methanobrevibacter ruminantium -Methanobrevibacter smithii -Methanobrevibacter curvatus -Methanosphaera stadtmanae	H ₂ /CO ₂ , Formate
Methanomicrobiaceae : -Methanomicrobium mobile	H ₂ /CO ₂ , Formate (tidak menggunakan asetat)
Methanosarcinaceae : -Methanosarcina mazei -Methanosarcina barkeri	Asetat, Methanol, Metilamines → CH ₄

2.7. *Effective Microorganism* (EM)

Effective microorganism(EM) adalah kultur campuran beberapa mikroorganisme yang berisi 80 spesies mikroorganisme, yang terdiri dari bakteri fotosintesis, bakteri asam laktat, yeast, actinomycetes, jamur fermentasi seperti *aspergillus* dan *penicilium* (Higa dan Parr, 1994; Yamada dan Xu, 2001). *Effective microorganism*(EM) berupa larutan coklat dengan pH 3,5-4,0 (Nita, 2011).

Satu (1) ml konsentrat *Effective Microorganism*(EM) berisi paling sedikit 10⁵ mikroorganisme yang dapat diamati yang terdiri dari bakteri berikut : *Streptomyces albus*, *Propionibacterium freudenreichii*, *Streptococcus lactis*, *Aspergillus oryzae*, *Mucor hiemalis*, *Saccaromyces cerevisiae*, dan *Candida utilis*, *Lactobasillus Sp.* *Rhodopseudomonas sp.* dan *Streptomyces griseus* (Hu & Qi, 2013).

Penemu *Effective microorganism*(EM) adalah Prof. Dr.Teruo Higa dari Universitas Ryuku, Jepang, dan dipakai secara luas di Jepang, Amerika, Brazil, Thailand, Korea, termasuk di Indonesia (Umniyat dkk., 1999). Inokulan yang terdiri *Lactobasillus Sp.* ini memproduksi asam laktat yang dapat mempercepat perombakan bahan organik seperti lignin dan selulosa (Surung, 2007). *Effective microorganism*(EM) bisa mempercepat pecahnya molekul protein, gula, lemak dan fiber, oleh sebab itu, *Effective microorganism*(EM) juga bisa mempercepat dekomposisi material organik (Sigstad dkk. 2013).

Effective microorganism(EM) bekerja dengan dua cara utama: (I) berkompetisi dengan mengalahkan mikroorganisme yang berbahaya, (II) dengan menghasilkan produk yang bermanfaat seperti *enzyme*, asam organik, asam amino, hormon, antioksidan yang membawa kesehatan pada lingkungan (Sigstad dkk., 2013).

Kondisi biokonversi optimum dihasilkan pada penambahan EM-4 9% pada sampah pasar kota Surabaya, gas metana yang dihasilkan adalah 61,97% (Sanjaya, 2011).

2.8. Kotoran Sapi

Kotoran sapi mengandung sedikit selulosa, lignoselulosa, lignin, dan komponen organik yang baik untuk pertumbuhan bakteri dalam produksi biogas (Corro dkk., 2013). Kotoran sapi mengandung bakteri dan mikroorganisme sebagai berikut: *Clostridium*, *Bacteroides*, *Bifidobacterium*, *Enterobacteriaceae* (*E. Coli*), *Ruminococcus*, dll (Alfa dkk., 2014).

Populasi bakteri didominasi oleh bakteri strict anaerob; seperti : *Bacteroides SP*, *Colistridium SP*, dan *Bifidobacterium*, kemudian bakteri facultative anaerob dan patogen seperti *Enterobacteriaceae*; seperti *E. Coli*, *Salmonella Spp*, *Shigella Spp*, dll, bakteri-bakteri yang lain juga mengikuti secara konsisten, sebanyak 43 jenis bakteri (Dowd dkk., 2008).

Seperti yang terlihat pada tabel 2.8 bakteri *Ruminococcus spp.* hanya terdapat 3.57 % dari total populasi bakteri yang ada, bakteri ini adalah bakteri pendegradasi selulosa yang berada dalam jumlah yang sedikit daripada bakteri lainnya. Sedangkan bakteri pendegradasi hemiselulosa dan lignoselulosa tidak ditemukan. Fungsi bakteri dan fungi pada kotoran sapi adalah membebaskan nitrogen, *basillus* dan *pseudomonas* berfungsi melarutkan fosfat sebagai biofertilizer, *basillus* juga melarutkan silikat dan zinc untuk menghidupkan *rhizobakteria*, *Aspergillus* dan *Penicilicum* juga berfungsi melarutkan *phosphate* (Alfa dkk., 2014)

Tabel 2.9 Bakteri yang Terdapat pada Kotoran Sapi (n = 20)

ID	Nomer Sequen dari tiap genus	Jumlah sample sapi yang terisi tiap genus	Rata-rata % populasi pada setiap sapi (STD DEV)
Jenis Patogen dan bakteri lain-nya:			
Clostridium Spp	8701	20	19 (3.57)
Bacteriodes Spp	4326	20	9.26 (2.17)
Porphyromonas Spp	3435	20	7.34 (2.28)
Alistipes Spp	3051	20	6.61 (1.35)
Lacnospireae-like	2716	20	5.7 (2.77)
Prevotella Spp	2499	20	5.47 (2.13)
Porphyromonas-like	2097	14	6.37 (2.02)
Bacteroidales Spp	1871	20	4.11 (2.36)
Lachnospira Spp	1753	20	3.73 (2.18)
Akkemansia Spp	1464	19	3.42 (1.97)
Enterococcus Spp	1335	20	2.95 (1.91)
Firmicutes Spp	883	20	1.88 (0.88)
Oscilospira Spp	751	20	1.59 (0.62)
Prevotellaceae Spp	747	13	2.6 (3.19)
Cytophaga Spp	638	20	1.35 (0.76)
Eubacterium Spp	598	19	1.31 (0.53)
Francisella Spp	575	15	1.65 (0.75)
Papillibacter Spp	534	20	1.15 (0.58)
Spiroplasma Spp	498	18	1.13 (0.52)
Sedimentibacter Spp	490	19	1.04 (0.77)
Treponema Spp	411	18	0.93 (0.54)
Victivallis	409	19	1.14 (0.86)
SspPeptococcus Spp	371	13	0.71 (0.49)
Echerichia Spp	310	19	0.68 (0.75)
Anaerotunas Spp	254	17	0.54 (0.24)
Anaerophaga Spp	245	20	0.9 (0.44)
Acidaminococcus Spp	216	10	0.46 (0.23)
Paenibacillus Spp	206	20	0.59 (0.29)
Streptococcus Spp	194	13	0.55 (0.31)
Fucophillus Spp	193	15	0.53 (0.26)
Flavabacteriaceae Spp	191	15	0.81 (0.94)
Alterococcus Spp	191	11	0.78 (0.39)
Chrysobacterium Spp	190	10	0.53 (0.29)
Catabacter Spp	187	15	0.64 (0.42)
Unknown Cluster	169	11	0.56 (0.41)
Peptoseptococcus spp	168	13	0.44 (0.30)
Roseburia Spp	149	15	0.59 (0.41)
Sporabacter Spp	146	11	0.41 (0.29)
Clostriceae spp	141	15	0.45(0.24)

Adholeplasma Spp	117	11	0.37 (0.25)
Unknown-Cluster	94	11	0.29 (0.15)
Jenis Bakteri rumen:			
Ruminococcus Spp	3286	20	3.57 (1.35)

(Dowd dkk., 2008)

2.9. Faktor Umum Yang Berpengaruh dalam Proses Anaerobik

Proses anaerobik yang menggunakan mikroorganisme sangat bergantung pada pH, temperatur, HRT, C/N ratio, dan lain-lain, yang secara relatif adalah proses lambat (Yadvika dkk., 2004). Berikut ini adalah hal-hal yang berpengaruh dalam proses anaerobik :

1. Temperatur

Temperatur memiliki pengaruh yang besar pada proses anaerob, proses anaerob bisa terjadi dalam tiga temperatur yang berbeda, yaitu : *psyrophilic* (<30°C), *mesophilic* (30-40°C), dan *thermophilic* (50-60°C). Bakteri anaerob berada dalam kondisi sangat aktif pada kondisi *mesophilic* dan *thermophilic* (Mital, 1996; Umetsu dkk. 1992; Maurya dkk. 1994; Takizawa dkk. 1994 ; Desaki dan Madamwar, 1994; Zannaki dkk. 1996)

2. pH

pH adalah faktor penting dalam proses anaerob. pH optimum didalam digester adalah 6.8 – 7.2. Jumlah CO₂ dan VFA akan berpengaruh pada pH digester. Untuk fermentasi anerobik, konsentrasi VFA, asam asetat sebaiknya dibawah 2000 mg/l (Yadvika dkk., 2004). Pada pH diatas 5 efisiensi produksi CH₄ lebih dari 75 % (Jain dan Mattiason, 1998).

3. Pretreatment

Pretreatment diperlukan untuk menaikkan *yield* metana dalam proses anaerobik. *Pretreatment* bertujuan memecah struktur kompleks senyawa organik menjadi molekul yang lebih sederhana, sehingga bisa diurai oleh mikroorganisme. *Pretreatment* bisa dilakukan dengan berbagai metode seperti berikut ini (Yadvika dkk., 2004): *Pretreatment* dengan alkali atau asam, *predigestion subtract* yang masih baru, termokimia ultrasonik, *ensilasi feed*.

4. Ukuran Partikel

Ukuran substrat tidak boleh terlalu besar karena akan menyulitkan mikroba untuk menguraikannya. Ukuran partikel yang lebih kecil bisa memaksimalkan luas permukaan untuk proses adsorbs substrat yang akan menghasilkan naiknya aktivitas mikroba sehingga bisa menaikkan produksi gas (Yadvika dkk., 2004).

5. C/N Ratio

Perbandingan karbon dengan nitrogen secara umum sudah diketahui bahwa selama proses anaerobik, mikroorganisme menggunakan 25-30 kali lebih banyak karbon dari pada nitrogen, sehingga C/N Ratio yang dibutuhkan dalam proses anaerobik adalah 20-30/ 1 C terhadap N (Bardiya dan Gaur, 1997; Malik dkk. 1987), sedangkan untuk perbandingan COD : N : P untuk proses anaerob adalah 1000 : 12,5 : 2,5 (Yuniarta dan Reapradana, 2007).

6. Pelarutan Substrat

Karakteristik substrat akan diubah dengan pelarutan sederhana. Air takan mengurangi konsentrasi beberapa unsur seperti nitrogen dan sulfur yang akan mengganggu proses anaerobik. Konsentrasi solid yang tinggi akan menghambat dekomposisi anaerobik (Yuniarta dan Reapradana, 2007).

7. Pengadukan

Pengadukan dibutuhkan untuk memberikan kontak yang lebih besar antara mikroorganisme dan substrat sehingga akan memperbaiki proses *digestion* (Yadvika dkk., 2004). Pengadukan juga berguna untuk memperbaiki produksi gas. (Mohanrao, 1974 ; Aubart dan Farinet, 1983 ; Van dan Faber, 1993).

8. *Seeding of Biogas Plant*

Seringkali diperlukan untuk menambahkan *seeding bacteria* kedalam digester untuk *start-up* proses anaerobik. Penambahan inokulum bertujuan menaikkan *yield* gas dan metana pada biogas (Yadvika dkk., 2004). Penambahan inokulum memungkinkan untuk menaikkan *yield* gas dan untuk mengurangi waktu tinggal (Dangaggo dkk., 1996; Kanwar dan Guleri, 1995 ; Kotsyurbenko dkk. 1993).

9. Solid Concentration

Jumlah substrat yang bisa difermentasikan dari feed dalam satuan volume of *slurry* (VS) didefinisikan sebagai konsentrasi *solid*. Proses fermentasi tidak stabil pada konsentrasi *solid* 7 % (kotoran hewan) dan pada level 10% menyebabkan *fermenter overload* (Baserja, 1984). Konsentrasi solid 7-9% adalah yang terbaik (Zennaki dkk., 1996). Konsentrasi *solid* bisa juga dinyatakan dengan *Total Solid*(TS) terdapat tiga *range* kandungan *solid* yaitu:

- *Sistem Low Solid (LS) Anaerobic Digestion*, mengandung kurang dari 10% *Total Solid* (TS).
- *Sistem Medium Solid (MS) Anaerobic Digestion*, mengandung 15 hingga 20% *Total Solid* (TS).
- *Sistem High Solid (HS) Anaerobic Digestion*, mengandung 22 hingga 40% *Total Solid* (TS). Ketika kandungan total solid dinaikkan, maka volume digester menurun, karena jumlah air yang dibutuhkan berkurang

2.10 Batch Process

Menurut Iman (2008), *Batch Process* merupakan fermentasi dengan cara memasukkan media dan inokulum secara bersamaan ke dalam bioreaktor dan pengambilan produk dilakukan pada akhir fermentasi. Pada *system batch*, bahan media dan inokulum dalam waktu yang hampir bersamaan dimasukkan ke dalam bioreaktor, dan pada saat proses berlangsung akan terjadi perubahan kondisi di dalam bioreaktor (*nutrient* akan berkurang dan produk serta limbah).

2.10.1 Keuntungan System Batch

Pada *system fermentasi batch* prinsipnya merupakan sistem tertutup, tidak ada penambahan media baru. Batch fermentation banyak diterapkan dalam dunia industri karena kemudahan dalam proses sterilisasi dan pengontrolan alat (Gunawan, 2010).

2.11 Metode Untuk Meningkatkan Produksi Biogas

Metode tersebut adalah penggunaan beberapa aditif yang dipakai dalam menaikkan produksi gas seperti :

1. *Green biomass*

Additive biologis seperti tanaman yang berbeda-beda, limbah jagung, kultur mikroba dan lain-lain. Bubuk daun dari beberapa tanaman dan legume (seperti gulmohar, *Leucacena leucocephala*, *Acacia auriculiformis*, *Dalbergia sisoo* dan *Eucalyptus tereticonius*) sudah ditemukan bisa menstimulasi produksi gas antara 18 % dan 40 % (SBOBD, China, 1979; Chowdhry dkk., 1994). *Additive* tanaman juga bisa memperbaiki kondisi terbaik untuk kecepatan produksi gas didalam reactor seperti pH, inhibition/promotion proses acetogenesis dan methanogenesis untuk yield yang terbaik (Yadvika dkk., 2004). Penggunaan Alkali (1 % NaOH untuk 7 hari) pada sisa tanaman (lantana, wheat straw, apple leaf litter dan peach leaf litter) ketika digunakan sebagai supplement pada kotoran sapi menghasilkan 2 kali lipat kenaikan biogas dan CH₄ (Dar dan Tandon, 1987). Penambahan *Ageratum* yang sudah dihancurkan menghasilkan 43 % dan penambahan *Euphorbia tirucalli L.* menghasilkan 14 % gas lebih banyak dibandingkan dengan kotoran sapi murni (Kalia dan Kanwar, 1989; Rajasekaran, 1989; Trujillo dkk., 1993).

2. *Microbial Strains*

Selain penggunaan green biomass, bahan *additive* yang penting adalah penggunaan *strain* beberapa bakteri dan jamur untuk meningkatkan produksi gas dengan menstimulasi aktivitas enzim tertentu. *Strain* bakteri selulosa seperti *actinomycetes* dan campuran konsorsium bakteri telah ditemukan bisa memperbaiki produksi biogas pada range 8.4 sampai dengan 44 % pada biogas kotoran sapi (Tirumale dan Nand, 1994; Attar dkk., 1998). Semua *strain* menunjukkan batas aktivitas semua enzim yang mempengaruhi degradasi selulosa, viz. C1 enzim, enzim *exglucanase*, *endoglucanase*, *beta glucosidase*. Aktivitas enzim *endoglucanase* menjadi hal paling penting untuk hydrolysis selulosa (Yadvika et al, 2004).

2.12 Metode Pemisahan Biogas dari CO₂ dan H₂S

Dalam pemisahan CO₂ dari biogas terdapat berbagai teknologi yang dikembangkan, yaitu :

a. Adsorpsi Pada Permukaan Zat Padat

Proses adsorpsi permukaan zat padat melibatkan transfer zat terlarut dalam gas menuju ke permukaan zat padat, dimana proses transfer digerakkan oleh gaya Vander wall. Adsorben yang digunakan biasanya berbentuk granular yang mempunyai luas permukaan besar tiap satuan volume. Pemurnian gas dapat menggunakan padatan yang berupa silika, alumina, karbon aktif atau silikat yang kemudian dikenal dengan nama *molecular sieve* (Wise, 1981).

b. Pemisahan Secara Kriogenik

Kriogenik merupakan salah satu metode pemurnian yang melibatkan campuran gas dengan kondensasi fraksional dan destilasi pada temperatur rendah. Dalam proses kriogenik *crude* biogas ditekan hingga mencapai 80 bar. Proses kompresi ini berjalan secara multistage dengan *intercooler*, biogas bertekanan kemudian dikeringkan untuk menghindari terjadinya pembekuan selama proses pendinginan berlangsung. Kemudian biogas didinginkan oleh *chiller* dan *heat exchanger* hingga - 45 °C, CO₂ yang terkondensasi dihilangkan didalam separator. Kemudian CO₂ diproses lebih lanjut untuk merecoveri metana yang terlarut, hasil *recovery* kemudian *direct cycle* menuju inlet gas. Melalui proses ini gas metana yang dihasilkan mencapai kemurnian 97 % (Hagen dkk., 2001).

c. Pemisahan dengan Membran

Pada metode ini beberapa komponen atau campuran dari gas ditransportasikan melalui lapisan tipis membran (<1mm). Transportasi tiap komponen dikendalikan oleh perbedaan tekanan parsial pada membran dan permeabilitas tiap komponen dalam membran. Untuk mencapai gas metana dengan kemurnian yang tinggi maka permeabilitas harus tinggi. Membran padat dapat disusun dari polimer selulosa asetat yang mempunyai permeabilitas untuk CO₂ dan H₂S mencapai 20 dan 60 kali berturut – turut lebih tinggi dibanding permeabilitas CH₄. Tekanan sebesar 25 – 40 bar diperlukan untuk proses membran tersebut (Hagen dkk., 2001). Dalam konsep pemisahan dengan membran hal yang paling utama diperhatikan adalah selektifitas dan permeabilitas

yang tinggi. Dalam pemisahan CO₂ dengan membran konvensional masalah tersebut dijumpai. Oleh karena itu para peneliti mengembangkan material baru untuk pemisahan CO₂ dengan membran, material itu adalah kombinasi antara polimerik membran dan inorganik membran yang disebut dengan MMMs (*Mixed Matrix Membranes*).

d. Absorpsi

Untuk metode absorpsi biogas baik secara fisika maupun kimia efektif untuk laju alir gas yang rendah dimana biogas dioperasikan pada kondisi normal. Salah satu metode yang sederhana dan murah yaitu menggunakan air bertekanan sebagai absorben (Shannon, 2000).

Absorpsi disertai dengan reaksi kimia telah mendapatkan perhatian yang serius dalam proses industri kimia. Proses absorpsi reaktif (*Reactive Absorption Process/ RAP*) adalah proses yang menggabungkan mekanisme reaksi kimia dan absorpsi dalam satu unit. Secara umum, absorpsi reaktif dikenal sebagai penyerapan gas dalam medium *liquid* dengan reaksi kimia. Proses tersebut memiliki beberapa keuntungan dimana dalam proses tersebut dapat meningkatkan *yield* reaksi dan *selectivity*, mengatasi hambatan *thermodinamika* seperti reduksi dalam konsumsi energi, air dan pelarut. Oleh karena adanya interaksi antar reaksi kimia dan perpindahan massa dan panas yang cukup kompleks (Gorak, 2005).

Perpindahan massa disertai reaksi kimia terjadi bila dua fasa tak berada dalam kesetimbangan kimia dikontakkan satu sama lain. Fenomena ini terdiri atas beberapa tahap elementer berikut:

- a. Difusi satu reaktan dari badan gas ke bidang batas antar fasa gas-liquid.
- b. Difusi reaktan dari *interface* ke badan fasa liquid.
- c. Reaksi kimia di dalam fasa liquid

2.13 Absorbent K₂CO₃

Kemampuan K₂CO₃ sebagai absorbent dari CO₂ sebenarnya telah dikenal sejak awal tahun 1900-an. Dalam proses industri, pelarut ini biasanya di temui dalam konsentrasi 40wt% K₂CO₃ solution dalam isothermal absorber pada suhu 100°C dan 15-20 atm.

Pada umumnya, reaksi absorpsi dengan larutan K_2CO_3 berjalan lambat daripada dalam larutan amine. Oleh karena itu, untuk meningkatkan kecepatan absorpsi biasanya dalam larutan K_2CO_3 ditambahkan promotor. Tetapi, penggunaan larutan amine memiliki kerugian yakni meningkatnya energi yang dibutuhkan untuk reaksi. (Cullinane, 2005)

Beberapa keuntungan dan kelemahan penggunaan larutan kalium karbonat untuk penyerapan gas asam sebagai berikut (Polasek dan Bullin, 1994) :

Keuntungan:

- *Range temperature* tinggi, dapat meningkatkan kapasitas *loading* gas asam dan dapat mencegah terjadinya kristalisasi garam bikarbonat.
- Dapat menghilangkan karbonil sulfida dan karbon disulfida yang ada di aliran gas dengan cara hidrolisis menjadi CO_2 dan H_2S , kemudian dilanjutkan dengan reaksi dengan kalium karbonat.
- Biaya pelarut lebih murah.
- Kebutuhan *steam* lebih sedikit dibandingkan dengan proses amine.
- Pilihan skema proses relatif banyak, tergantung dari residu *acid gas* yang diperbolehkan dalam produk.
- Penggunaan promotor alkanolamine dapat meningkatkan laju reaksi absorpsi.
- Kemungkinan terjadi korosi dan *foaming* sangat kecil.
- Sebagian besar CS_2 , COS, mercaptan, HCN, dan SO_2 dapat terserap.

Kelemahan:

- Penggunaan promotor dan aditif akan menambah biaya.
- Kadang timbul masalah ketidakstabilan kolom.
- Cenderung agak selektif ke H_2S .
- Tidak mampu menghilangkan CO_2 hingga level yang sangat rendah.
- Adanya SO_2 dalam gas dapat mendegradasi *pelarut*.

2.14 Alkanolamine

Alkanolamine dapat diklasifikasikan menjadi tiga berdasarkan struktur kimianya, yaitu *primary amine*, *secondary amine* dan *tertiary amine*. *Primary*

amine memiliki satu rantai alkanol dan dua atom hidrogen yang terikat atom nitrogen, contohnya adalah methylethanolamine (MEA). *Secondary amine* memiliki dua rantai atom alkanol dan satu atom hidrogen yang terikat atom nitrogen, contohnya adalah diethanolamine (DEA) dan diisopropylamine (DIPA). *Tertiary amine* tidak memiliki atom hidrogen, secara langsung terikat atom nitrogen, contohnya adalah methyldiethanolamine (MDEA)(Cullinane, 2005; Wang, 2011).

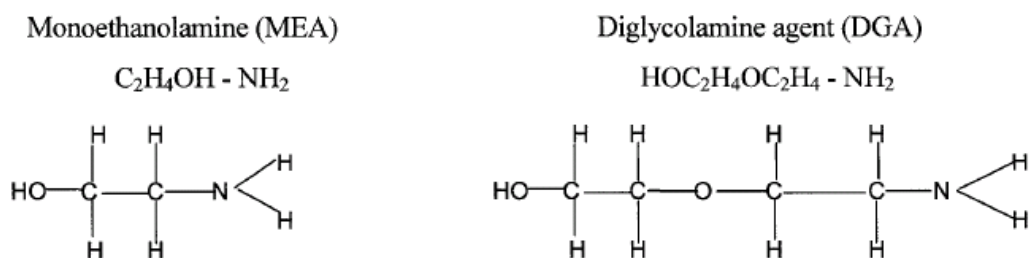
Keunggulan senyawa alkanolamine dalam menyerap gas karbondioksida adalah laju absorpsi cepat dan biaya pelarut murah. Namun terdapat beberapa kelemahan senyawa amine seperti panas absorpsi tinggi, tidak dapat memisahkan senyawa-senyawa mercaptan, konsumsi energi untuk regenerasi pelarut cukup tinggi, dan bersifat korosif.

Untuk mengatasi kekurangan dalam absorpsi CO_2 menggunakan K_2CO_3 , ditambahkan sejumlah kecil amine ke dalam larutan K_2CO_3 sebagai promotor. Senyawa kalium karbonat (K_2CO_3) dengan promotor senyawa amina menunjukkan cara yang efektif untuk meningkatkan keseluruhan *performance* bahan pelarut. Panas absorpsi larutan K_2CO_3 sebesar 10-15 kkal/mol CO_2 adalah secara signifikan lebih rendah daripada sistem amina yang memiliki panas absorpsi sebesar 20-25 kkal/mol CO_2 . Energi regenerasi yang dibutuhkan dalam stripper rendah (Cullinane, 2005), selain itu dengan adanya amine sebagai promotor, proses absorpsi CO_2 dapat dilakukan hingga level kandungan *acid gas* yang rendah.

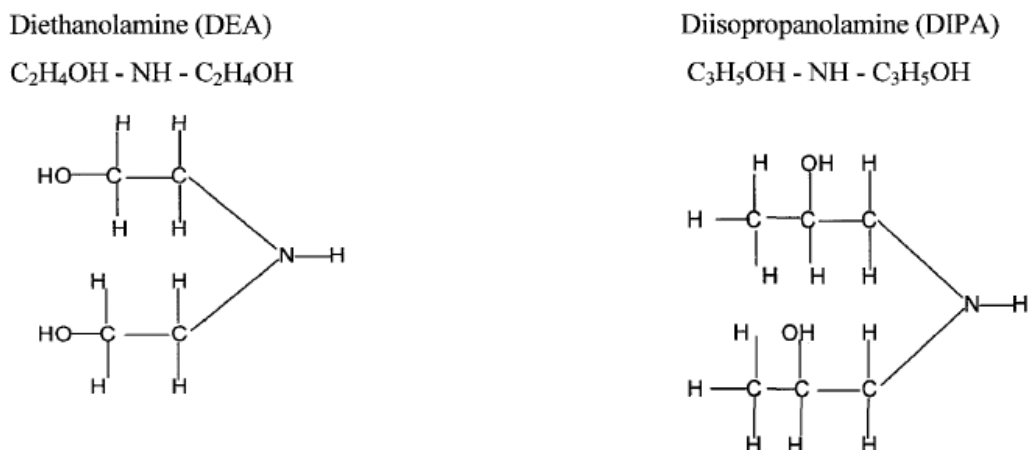
2.14.1 Sifat Kimia dan Fisika Alkanolamina

Alkanolamina adalah senyawa kimia dengan gugus hidroksi (-OH) dan gugus amino (-NH₂, -NHR, dan -NR₂) pada rantai alkana. Alkanolamina adalah pelarut preferensial yang digunakan oleh kilang minyak dan pabrik gas alam. Berbagai jenis alkanolamina telah digunakan meliputi *Monoethanolamine* (MEA), *Diethanolamine* (DEA), *Diglycolamine* (DGA), *Diisopropanolamine* (DIPA), dan *Methyldiethanolamine* (MDEA). Prefiks 'mono', 'di' dan 'tri' menyatakan derajat substitusi radikal pada gugus amino Nitrogen.

Kriebel dkk., (1998) menyarankan bahwa ethanolamine lebih stabil secara kimia, bersih, dan cairan tanpa warna. Alkanolamine stabil secara kimia, dan dapat dipanaskan hingga ke titik didih saat dekomposisi, kecuali triethanolamine yang cukup reaktif secara kimia dan dapat terdekomposisi di bawah *boiling point* 680 °F. Berdasarkan gugus alkanol yang terikat dengan atom nitrogen, alkanolamine diklasifikasikan menjadi amina primer, sekunder, dan tersier. Maddox dkk., (1998) melaporkan bahwa masing-masing alkanolamine memiliki setidaknya satu gugus hidroksil dan satu gugus amino. Gugus hidroksil mengurangi tekanan uap dan meningkatkan kelarutan di dalam air dimana gugus amino meningkatkan alkalinitas dalam larutan air untuk bereaksi dengan gas asam. Amina primer dan sekunder memiliki ikatan atom nitrogen dengan atom hidrogen yang masih dapat disubsitusi oleh gugus hidroksil, sedangkan atom nitrogen pada amina tersier tidak berikatan dengan atom hidrogen.

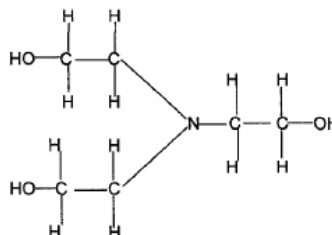
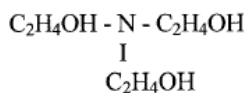


Gambar 2.7 Struktur molekul amina primer monoethanolamine (MEA) dan diglycolamine agent (DGA)

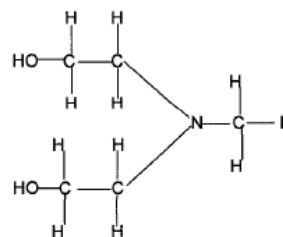


Gambar 2.8 Struktur molekul amina sekunder diethanolamine (DEA) dan diisopropanilamine (DIPA)

Triethanolamine (TEA)



Methyldiethanolamine (MDEA)



Gambar 2.9 Struktur molekul amina tersier triethanolamine (TEA) dan methyldiethanolamine (MDEA)

Pada proses absorpsi CO_2 dari gas alam, biasanya digunakan pelarut kimia golongan alkanolamina, yaitu *monoethanolamina* (MEA), *diethanolamina* (DEA), dan *metildiethanolamina* (MDEA), yang dipilih berdasarkan kecepatan laju absorpsi, kemampuan penyerapan CO_2 yang tinggi dan kemudahan regenerasi. Perbandingan karakteristik pelarut alkanolamina dapat dilihat pada Tabel 2.11 di bawah ini.

Tabel 2.11 Perbandingan Karakteristik Pelarut Alkanolamina

Pelarut	Kelebihan	Kekurangan
<i>Monoethanolamine</i> (MEA)	<ul style="list-style-type: none"> Mampu menghilangkan CO_2 <i>Recovery</i> CO_2 tinggi. Harganya 	<ul style="list-style-type: none"> Paling korosif diantara DEA dan MDEA. Kurang reaktif terhadap CO_2 dibandingkan DEA dan MDEA. Tekanan uapnya tinggi

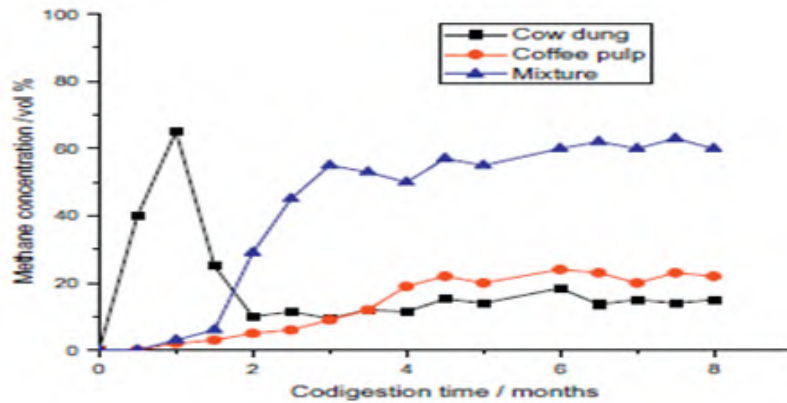
	paling murah dibanding pelarut amin lainnya.	sehingga banyak massa yang hilang saat diregenerasi.
<i>Diethanole Amine</i> (DEA)	<ul style="list-style-type: none"> • Harganya tidak terlalu mahal. • Paling efektif menyerap CO₂ dibandingkan DEA dan MDEA. 	<ul style="list-style-type: none"> • Bersifat korosif
<i>Methyl Diethanole Amine</i> (MDEA)	<ul style="list-style-type: none"> • Tidak korosif. • Banyak digunakan untuk absorpsi dengan kandungan CO₂ yang tinggi. • Energi untuk regenerasi rendah. 	<ul style="list-style-type: none"> • Akibat keselectifannya yang tinggi terhadap H₂S, maka akan terjadi CO₂ <i>slippage</i> sehingga absorpsi CO₂ kurang maksimal. • Harganya paling mahal di antara pelarut amin lainnya.

(Kohl & Nielsen, 1997 ; Kidnay, 2006)

2.15 Hasil Penelitian Sebelumnya

Hasil penelitian sebelumnya yang mendasari penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. G. Corro dkk. (2013) memproduksi metana menggunakan biomassa dari pulp kopi yang dicampur dengan kotoran sapi. kecepatan konversi metana pada substrat campuran pulp kopi dengan kotoran sapi sangat rendah, dalam 1,5 bulan pertama masih dibawah 10 % dan 2 bulan *digestion time* masih sekitar 30 %.. Walaupun pada konsentrasi metana campuran menghasilkan yield yang besar dari pada substrat lainnya namun SRT nya sangat lama, seperti yang digambarkan pada Gambar 2.11. dibawah ini.



Gambar 2.10 Konsentrasi CH_4 (% v/v) dalam biogas dari kotoran sapi dan pulp kopi (Corro, 2013)

2. Yasunori Baba, dkk. (2013) melakukan penelitian yang bertujuan untuk memperbaiki efisiensi produksi metana dari biomassa, dengan menggunakan cairan rumen sebagai pretreatment dan mengurangi beban plant pemrosesan limbah rumah pemotongan hewan, dari penelitian tersebut didapatkan hasil sebagai berikut; kecepatan degradasi biomassa NDF (dihitung dengan *neutral detergent fiber*) meningkat setelah produksi metana, dari 63.9 % pada *control*, menjadi 74.8 % pada (sample 6 jam) dan 75.3 % pada (sample 24 jam). Kemudian kecepatan degradasi selulosa naik dari 76.5 % menjadi 87.9 % pada sample 6 jam, dan dari 76.5 % menjadi 85.8 % pada sampel 24 jam. Dan kecepatan degradasi hemiselulosa juga meningkat, dari 40.6 % menjadi 55.2 % pada sample 6 jam, dan dari 40.6 % menjadi 57.5 % pada sample 24 jam dan untuk lignin hanya 10.7 % yang terdegradasi pada *control*, dimana 39.4 % pada sample 6 jam, dan 51.8 % pada sampel 24 jam. Yield methane yang dihasilkan pada *control* 68.2 ml, pada sample 6 jam, 177.7 ml, dan pada sample 24 jam adalah 142 ml., sehingga methane yield yang dihasilkan 60.8 % pada *control*, 73.4 % pada sample 6 jam, dan pada 64.2 % pada sample 24 jam.
3. Zheng-Bo Yue, dkk. (2013) memberikan ulasan komprehensif pada pengembangan terkini proses digestion yang didominasi mikroorganisme rumen untuk konversi lignoselulose biomassa. Hasil pengamatan SEM menunjukkan Rumen memiliki biofilm yang stabil dan padat. Formasi biofilm adalah keuntungan yang lain dari microorganism rumen. Hasil

gambar resolusi tinggi AFM (*Atomic Force Microscopy*) yang dirangkai seri secara jelas menunjukkan proses formasi lubang dan microfibers. Hal ini mengindikasikan bahwa tunneling mungkin menjadi salah satu mekanisme yang memungkinkan untuk mikroorganisme rumen untuk menyerang jerami. Mekanisme tunneling berarti bahwa mikroorganisme rumen tidak harus mendegradasi semua wax dan fraksi lignin pada fiber. Hal ini juga menerangkan kenapa fungi yang mendominasi pada rumen pada phase awal bisa mendegradasi lignin, tapi tidak ada pada bagian fase tertentu. Mikroorganisme rumen mempunyai aktivitas hidrolisis dan aktivitas acidogenesis yang lebih tinggi ketika menggunakan biomassa berlignoselulosa sebagai substratnya dibandingkan dengan inokulum mikroba lainnya. Dalam penelitian ini Z-B Yue dkk., menyarankan menggunakan Sytem Anaerobic Digester CSTR karena teknologinya aman jika sistem *mixing* dipakai untuk menghindari meluapnya biomassa berlignoselulosa ketika dipakai.

4. Zhen-Hu Hu dan Han-Qing Yu, (2005) meneliti anaerobik digestion tanaman air cattail (*Typha latifolia* linn), tanaman berlignoselulosa, dengan mikroorganisme rumen dalam kultur batch, dengan substrat yang mengandung 12.4 g/l volatile solid, dan pH 6.7, maka didapat konversi maksimum volatile solid sebanyak 66 %, dalam waktu 125 jam. Menurunnya pH dari 6.7 menjadi 5.8 menyebabkan berkurangnya konversi volatile solid. Total VFA yang dihasilkan 371,9 mg/g volatile solid, specific growth rate 0.089/jam, dan total organic karbon yang terlarut adalah 132.7 mg/g volatile solid.
5. A.K. Kivaisi dan S. Eliapenda (1994) meneliti aplikasi rumen untuk memperbaiki degradasi anaerobik pada bagas dan dedak jagung dengan reactor batch dan kontinu dengan pH yang sama dengan pH rumen, suhu 39°C dan konsentrasi substrat sebanyak 20 g total solid per liter dalam kondisi batch, didapatkan degradasi maksimum 49 sampai dengan 52 % dari total fraksi serat awal, dengan masa inkubasi selama 168 jam. Sedangkan dalam kondisi kontinu dengan loading rate 20 dan 35 g total solid per liter per hari dan SRT 60 jam dan HRT 19 jam, total fibre degradation adalah 54 – 69 % dengan 30 % lignin yang hilang.

6. Emad A Shalaby (2011) mempelajari bahwa EM mempunyai banyak aplikasi termasuk pertanian, peternakan, perkebunan, dan landscaping, composting, bioremediation, pembersihan septic tank, control alga dan penggunaan untuk rumah tangga. Dengan memberikan EM pada fasilitas treatment anaerobic membantu mengurangi by-product yang tidak diinginkan pada penguraianya, dan juga mengurangi lumpur sisa produksi. EM adalah eco friendly, aman dan organic. EM sangat effective pada semua kondisi. Proses membutuhkan 20-22 hari dengan rasio C:N yang lebih tinggi yang mengacu pada keberadaan mikrobanya.
7. I Gusti Made Sanjaya (2011), meneliti sampah organik menjadi biogas dengan starter EM dengan SRT selama 20 hari, volume biokonversi optimum terjadi pada penambahan 9 % EM yang menghasilkan biogas sebanyak 328, 17 ml. atau sama dengan 61,97 % gas metana dan 36,04 % CO₂.
8. P. Lovane, dkk. (2014) melakukan penelitian pemurnian biogas dari CO₂ dan H₂S dengan membran polimer. Penelitian terhadap biogas dilakukan pada berbagai tekanan inlet, laju alir feed dan tekanan untuk mengevaluasi efek dari parameter ini pada kemurnian dan recovery methana. Tes percobaan telah dilakukan untuk memverifikasi uji penyerapan dengan hidrogen sulfida dengan memvariasikan laju alir feed dengan kisaran 25-41 kg / jam, dan tekanan feed dalam 4-8 bar. Dari analisis data eksperimen memungkinkan untuk memperoleh informasi tentang proses pemisahan menggunakan membran polimer dalam PEEK, khususnya: Peningkatan tekanan feed memungkinkan untuk mendapatkan kemurnian tinggi metana sampai 80 vol.%, tetapi dengan penurunan recovery sampai sekitar 60%.
9. Wei- Chih Lin, dkk. (2010) melakukan penelitian sistem kimia-biologi skala pilot secara efisien untuk menghilangkan H₂S dari biogas. Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi inlet H₂S pada kinerja reaktor kimia-biologi, pengaruh ratio Fe²⁺/Fe³⁺ pada sistem kimia-biologi, pengaruh pH dan penurunan tekanan selama proses operasi, dan menganalisis jumlah bakteri. Dalam penelitian ini didapatkan konsentrasi H₂S inlet rata-rata 3542 ppm, dan efisiensi 90-95% efisiensi dicapai di

bawah

GRT antara 288-144 s (kecepatan aliran biogas antara 50-100 LPM). Biogas dimurnikan kurang dari 150 ppm dengan sisa H_2S dibakar untuk pembangkit listrik. Oleh karena itu, sistem kimia-biologi layak untuk biogas pemurnian dan pembangkit listrik.

10. Brand dkk., (2000), melakukan penelitian detoksifikasi kulit kopi pada fermentasi *solid state* menggunakan tiga strain yang berbeda yaitu *Rhizopus*, *Phanaerochaete*, dan *Aspergillus* sp. Tiga jenis jamur ini dipilih karena kemampuannya dapat tumbuh di media kulit kopi. Penggunaan *Rizhopus arrizus* LPB-79 mendapatkan hasil paling baik untuk mendegradasi kafein (87 %) dan tannin (65%) diperoleh pada pH 6,0 dan kelembaban 60% selama 6 hari. Ketika menggunakan *P. Chrysosporium* BK, maksimum dapat mendegradasi kafein dan tanin sebesar 70,8 % dan 45 % dengan kelembaban 65 % dan pH 5,5 selama 14 hari. *Aspergillus*, diisolasi dari kulit kopi, menunjukkan biomassa terbaik pada kulit kopi media ekstrak-agar. uji optimasi dilakukan dengan menggunakan desain faktorial, dan percobaan respon dengan *Aspergillus* sp. Tingkat detoksifikasi terbaik dicapai adalah 92% untuk kafein dan 65% untuk tanin.
11. Pandey dkk., (2000), memberikan ulasan tentang potensi pulp kopi dan sekam untuk bioproses. Pulp kopi atau sekam adalah material *fibrous mucilagenous*) yang diperoleh selama pengolahan kopi ceri proses pengolahan basah atau kering. Pulp kopi / sekam mengandung beberapa jumlah kafein dan tanin, yang membuatnya beracun di alam, sehingga menjadi masalah dalam pembuangan. Namun, kaya organik, yang membuatnya menjadi substrat yang ideal untuk proses mikroba untuk produksi nilai tambah produk. Beberapa solusi dan alternatif penggunaan dari pulp kopi dan kulit telah dicoba, pupuk, pakan ternak, kompos, dan lain-lain. Namun, aplikasi ini hanya memanfaatkan sebagian kecil dari jumlah yang tersedia dan secara teknissangat tidak efisien. Upaya telah dilakukan untuk detoksifikasi itu untuk meningkatkan aplikasi sebagai pakan, dan untuk menghasilkan beberapa produk seperti enzim, asam organik, flavour dan senyawa aromatik, dan jamur dari pulp kopi / sekam. Fermentasi solid state

sebagian besar telah digunakan untuk proses biokonversi. Eksperimen desain faktorial menawarkan informasi yang berguna untuk proses optimasi .

12. Knuutila dan Svensen (2009) melakukan penelitian tentang pengaruh penambahan promotor amine dalam larutan Na_2CO_3 dan K_2CO_3 yang menghasilkan bahwa larutan K_2CO_3 memberikan hasil lebih baik dibandingkan dengan Na_2CO_3 .
13. Thee (2012) Mempelajari pengaruh asam borat pada proses absorpsi karbondioksida dalam larutan kalium karbonat terhadap konsentrasi boron dan suhu yang cukup tinggi.
14. Huertas, dkk (2011) Melakukan penelitian tentang *Removal of H_2S and CO_2 from Biogas by Amine Absorption*. Persen CO_2 removal 75% untuk perbandingan flow rate gas dan amine $Q_r = 230$
15. Ali Altway, dkk (2015) *Modeling and Simulation of CO_2 Absorption into Promoted Aqueous Potassium Carbonate Solution in Industrial Scale Packed Column*. Model matematis absorpsi CO_2 dengan larutan K_2CO_3 panas dengan berbagai promotor

BAB III

Metodologi Penelitian

3.1. Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini akan dilaksanakan di Laboratorium Teknologi Biokimia, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember - Surabaya pada bulan September 2015 sampai bulan Juni 2016.

3.2. Bahan dan Alat

3.2.1 Bahan Penelitian

Bahan yang akan digunakan dalam penelitian ini adalah jerami padi, kulit kopi, cairan rumen, kotoran sapi, , *Effective microorganisme* (EM-4), aquades, CH_3COONa , NH_4Cl , KH_2PO_4 , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Fe-EDTA, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaOH, H_2SO_4 , *yeast extract*, kertas saring *Whattman*, kasa steril, kertas tisu, glukosa, , kertas lakmus, alkohol, K_2CO_3 , diethanoamine(DEA), dan Fe-EDTA.

3.2.2 Alat Penelitian

Alat yang akan digunakan dalam penelitian ini adalah *Autoclave* (Astell Scientific), *Hot plate & stirrer* (Snijders), *Spectrophotometer* (Cecil), *Analitical balance* (Ohaus), *Incubator* (Incucell), tabung reaksi, gelas ukur (pyrex), corong kaca, pipet volumetrik (pyrex), pipet tetes, gelas beker (pyrex), labu ukur (pyrex), erlemeyer (pyrex), *Furnance Lin High Therm VMK 135* Germany, Oven (VWR Scientific 1350 G), *vortex* (VM-300), Spatula, *Vacuum pump* (Weich), rak kayu, kuvet, rangkaian alat reaktor *batch*, kain saring, sarung tangan, ember, thermometer, cawan keramik, manometer, gas sampler, gas holder, gas chromatography (*Hewlett Packard*), dan gas chromatography (*GC-2010 Plus-SHIMADZU*).

3.3. Variabel Penelitian dan Kondisi Operasi

3.3.1 Variabel Penelitian

Berdasarkan hasil penelitian sebelumnya didapatkan *yield* produksi metana terbaik dari masing-masing variabel mikroorganisme adalah komposisi mikroorganisme sebanyak 15%, kemudian setelah terbentuk biogas akan dilakukan pemisahan dari komponen impuritis seperti CO₂ dan H₂S untuk meningkatkan kualitas biogas. Hasil penelitian sebelumnya akan dibandingkan dengan *yield* produksi metana dengan menggunakan bahan baku kulit kopi.

Tabel 3.1 Variabel Jenis Mikroorganisme

No	Substrat	Mikroorganisme	Kode Digester
1	Jerami padi	Cairan rumen 15% Kotoran sapi 15% Cairan rumen + EM 15% Kotoran sapi + EM 15%	JP-R 15% JP-KS 15% JP-KS+R 15% JP-KS+EM15%
2	Kulit kopi	Cairan rumen 15% Kotoran sapi 15% Cairan rumen + EM 15% Kotoran sapi + EM 15 %	KK-R 15% KK-KS 15% KK-KS+R 15% KK-KS+EM15%

3.3.2 Variabel Waktu Sampling

Tabel 3.2 Waktu Sampling

No	Hari Ke-	Variabel
1	0	Kadar selulosa, lignoselulosa, dan hemiselulosa awal, lignin, pektin, tannin, polyphenol, kafein, %TS, %VS, pH dan COD
2	3	%TS, %VS, VFAs, pH dan COD
3	5	Biogas (CH ₄ , H ₂ , CO ₂ , H ₂ S)
4	6	%TS, %VS, VFAs, pH dan COD
5	9	%TS, %VS, VFAs, pH dan COD
6	10	Biogas (CH ₄ , H ₂ , CO ₂ , H ₂ S)
7	12	%TS, %VS, VFAs, pH, dan COD
8	15	%TS, %VS, VFAs, pH, Biogas (CH ₄ , H ₂ , CO ₂ , H ₂ S) dan COD
9	18	%TS, %VS, VFAs, pH dan COD
10	20	Biogas (CH ₄ , H ₂ , CO ₂ , H ₂ S)

11	21	%TS, %VS, VFAs, pH dan COD
12	24	%TS, %VS, VFAs, pH dan COD
13	25	Biogas (CH ₄ , H ₂ , CO ₂ , H ₂ S)
14	27	%TS, % VS, VFAs, pH dan COD
15	30	%TS, % VS, VFAs, pH ,biogas (CH ₄ , H ₂ , CO ₂ , H ₂ S) dan COD

3.3. Kondisi Operasi Penelitian

Volume Reaktor	: 6liter
Volume Kerja	: 3,6iter
T Operasi	: 30 – 40 °C
pH	: 6 - 7
P operasi	: 1 atm
Ukuran partikel substrat	: bubuk/ powder
Lama fermentasi	: Sampai produksi metana konstan
Sistem	: Batch
Substrat	: Jerami : air (1 : 2) Kulit kopi (1 : 2)

3.4 Tahapan Metodologi Penelitian

Rangkaian penelitian yang akan dilaksanakan adalah sebagai berikut :

1. Konstruksi reaktor
2. Persiapan substrat bahan dan persiapan starter
3. Fermentasi Anaerobik
4. Analisa hasil
5. Pemisahan biogas dari CO₂ dan H₂S

3.4.1 Persiapan Substrat Bahan

3.4.1.1 Jerami Padi dan Kulit Kopi

Jerami padi diambil dari sebuah lahan pertanian di daerah Sumenep Madura sebanyak 1 shak/glangsing, sedangkan kulit kopi diambil dari kabupaten Tanjung Jabung Barat, Provinsi Jambi. Jenis kopi yang diolah adalah jenis kopi Robusta. Pada proses pengolahan kulit kopi terdapat beberapa proses, yaitu

sortasi biji kopi, pengupasan kulit buah, fermentasi biji kopi, pengeringan biji kopi, pengupasan kulit tanduk dan sortasi akhir. Jerami padi dan kulit kopi di bawa ke Laboratorium Teknologi Biokimia Jurusan Teknik Kimia ITS untuk di pretreatment dan dianalisa kandungan selulosa, hemiselulosa, dan lignoselulosanya, kandungan *Total Solid* (TS), kandungan *Volatile Solid* (VS), sebelum dilakukan proses fermentasi *anaerobic* (Metode Jin dkk, 2014).

3.4.1.2 Cairan Rumen

Cairan rumen diambil dari sapi yang dipotong dari RPH Pegirian Surabaya sebanyak ± 10 liter. Kemudian dibawa ke Laboratorium Teknologi Biokimia Jurusan Teknik Kimia ITS, untuk disaring dengan empat lapis kasa steril untuk menghilangkan material kasar, kemudian dimasukkan kedalam ember yang sudah diisi dengan Nitrogen dan disimpan pada suhu 37°C dalam *incubator* (Baba dkk. 2013; Jin dkk., 2014). Volume cairan rumen disesuaikan dengan variabel yang telah ditentukan.

3.4.1.3. Kotoran Sapi

Kotoran sapi diambil dari peternakan sapi sebanyak 3 kg. Sample diambil dari kotoran sapi yang masih segar dan dimasukkan kedalam ember, dan segera dibawa ke laboratorium untuk dimasukkan kedalam digester. Mikroorganisme kotoran sapi ini akan berfungsi sebagai mikroorganisme kontrol (G. Corro, dkk. 2013, Baba, dkk. 2013).

3.4.1.4 Effective Microorganism

EM dibeli di toko pertanian dengan merk EM4 (*Effective Microorganism-4*) mengandung *Lactobacillus casei* $1,5 \times 10^6$ cfu/ml, *Saccaromyces cerevisiae* $1,5 \times 10^6$ cfu/ml, dan *Rhadopseudomonas palustris* $1,0 \times 10^6$ cfu/ml dengan nomor pendaftaran Kementrian RI No.D.11064101 FTC dengan sertifikat merek No. IDM000073421.

3.4.1.5. Proses pembuatan starter

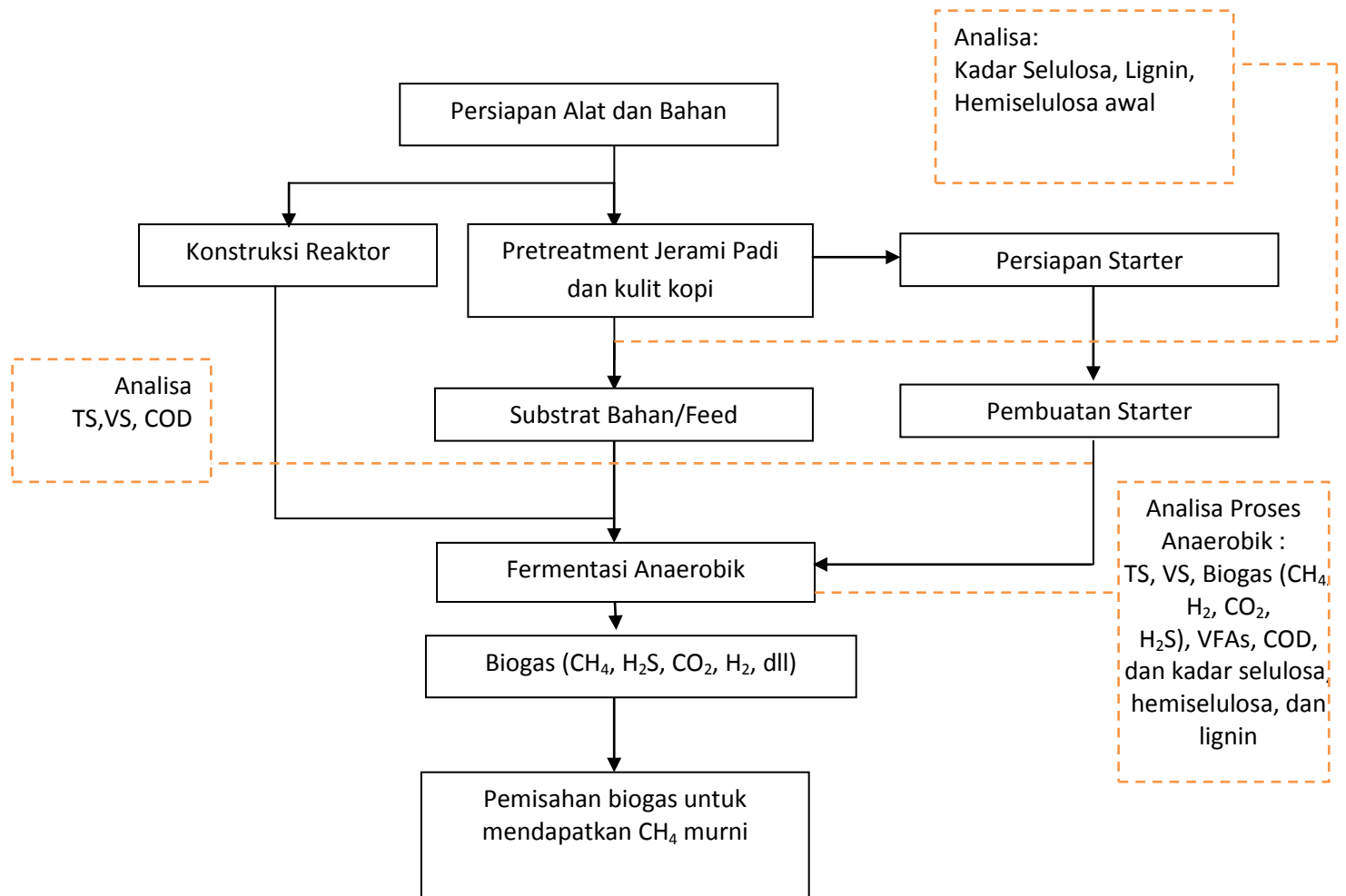
Starter dibuat dengan memasukan setiap variabel mikroorganisme ke dalam erlemeyer volume mikroorganisme 15 % ditambahkan jerami padi dan kulit kopi masing-masing digester sebanyak 1,05 gram. Kemudian ditutup rapat dan dimasukkan ke dalam inkubator shaker selama 12 jam, dengan kecepatan 137 rpm dan suhu 37 °C (Baba, 2013). Kemudian dimasukkan ke dalam masing-masing digester yang sudah berisi substrat.

3.4.1.6 Persiapan Bahan Substrat

Bahan substrat terdiri dari campuran bubuk jerami padi dan air dan bubuk kulit kopi dan air dengan perbandingan masing-masing 1 : 2 pada setiap reaktor dengan nutrisi untuk bakteri adalah 2 g/l CH₃COONa, 4 g/l NH₄Cl, 0,06 g/l KH₂PO₄, 0,025 g/l CaCl₂, 0,005 g/l NiCl₂, 0,005 g/l MnCl₂, 0,005 g/l CoCl₂, 0,1 g/l yeast axtract, 0,025 g/l MgCl₂, dan 0,03 g/l Fe-EDTA (Baba, dkk. 2013) dimasukkan ke dalam masing-masing reaktor.

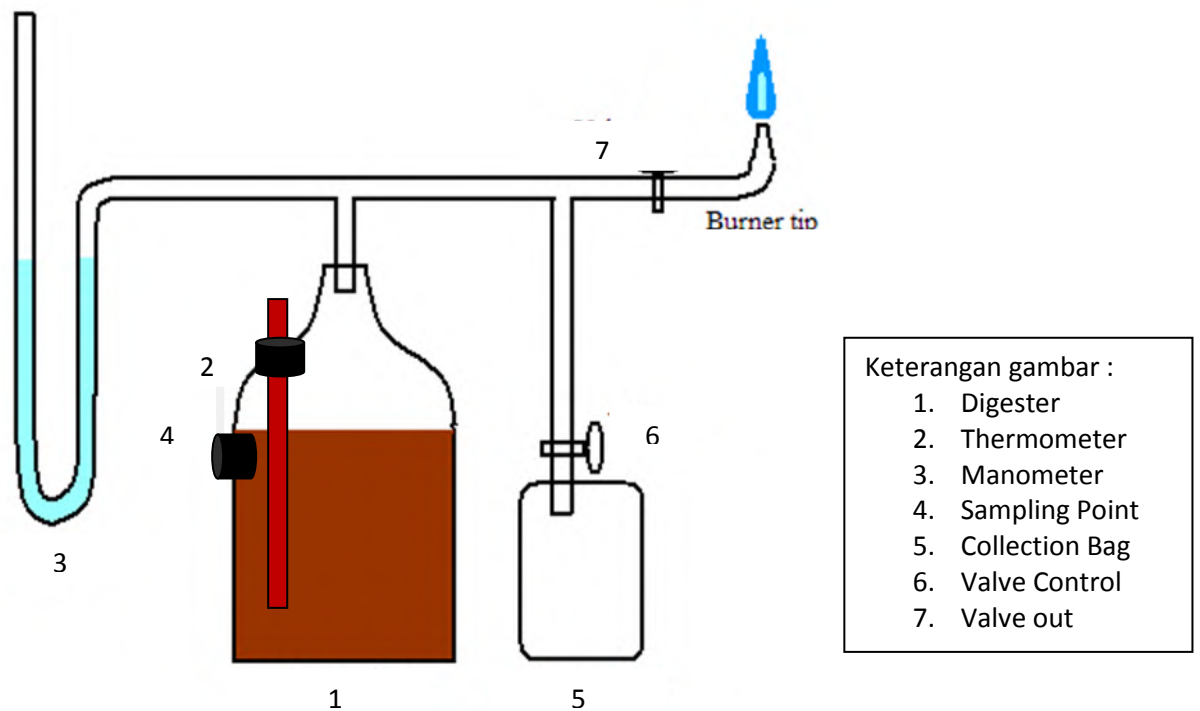
3.4.2 Tahap fermentasi anaerobik

Fermentasi dengan cairan rumen dilakukan secara batch pada suhu 30-37°C selama 30 hari pada pH 6-7 (Hu dan Yu, 2006). Volume digester yang dipakai adalah 19 liter dengan volume kerja 11 liter (Baba dkk, 2013). Proses anaerobik digestion dilakukan dengan pembuatan starter dan persiapan bahan substrat yang diisi dengan nutrisi bakteri.



Gambar 3.1 Diagram alir penelitian fermentasi anaerobik

Pertama-tama substrat bahan yang sudah siap dimasukkan kedalam digester dan kemudian dimasukkan starter mikroorganisme sesuai variabel yang ditentukan. Selanjutnya dimulai proses anaerobik selama 21 hari, kemudian setiap 5 hari sekali dilakukan sampling analisa cairan sebanyak 10 ml, pengukuran kadar pH dan sampling gas CH_4 , CO_2 , H_2 dan H_2S . pH distabilkan dengan penambahan 4 N NaOH. Pengambilan data analisa dilakukan secara duplikat.



Gambar 3.2 Skema alat penelitian

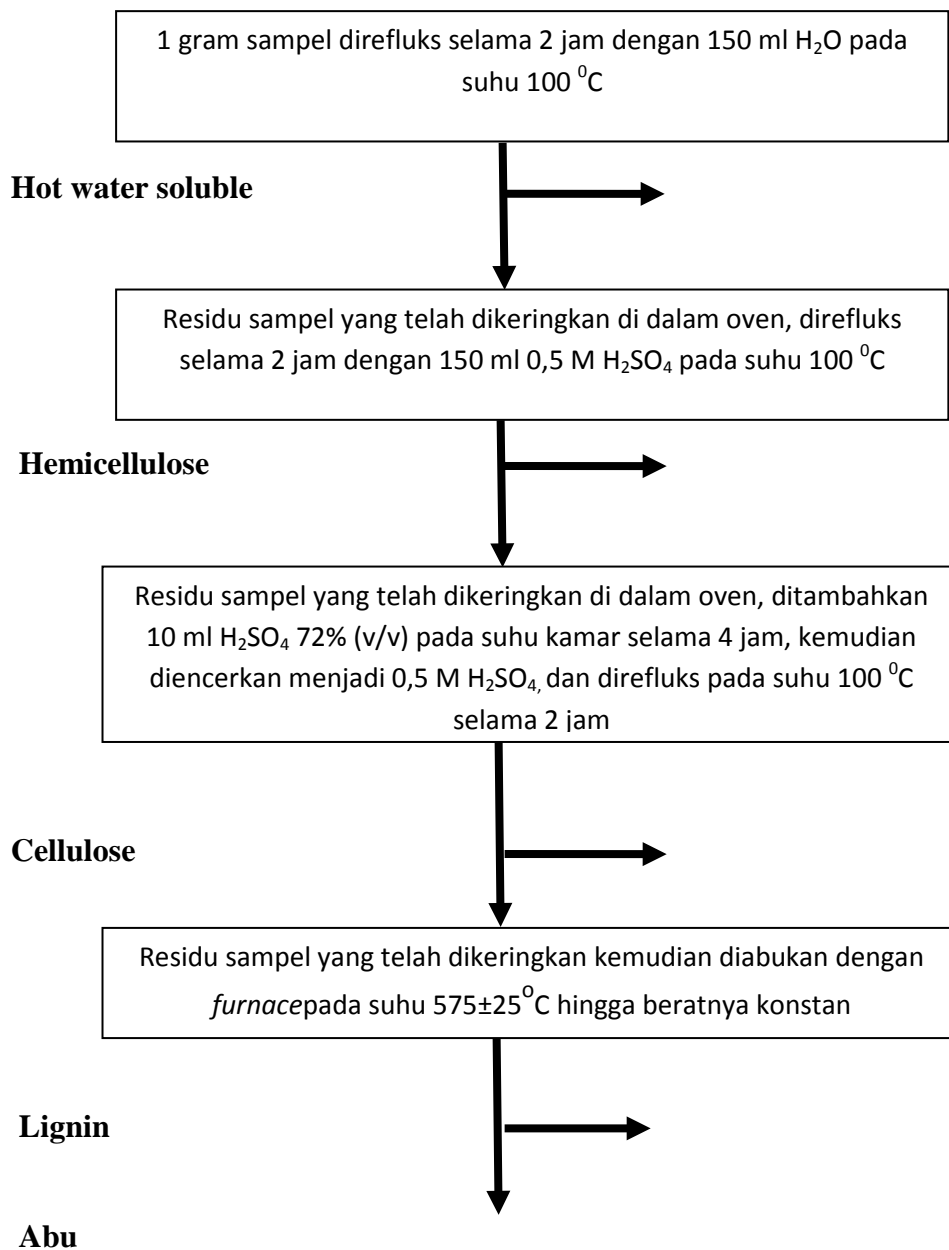
Pertama-tama bahan substrat yang sudah siap dimasukkan ke dalam digester dan kemudian dimasukkan starter mikroorganisme sesuai variabel yang ditentukan. Selanjutnya dimulai proses anaerobik sampai produksi metana konstan, kemudian setiap 3 hari sekali dilakukan sampling analisa cairan sebanyak 20 ml, pengukuran kadar pH dan sampling gas CH_4 , CO_2 , H_2 , dan H_2S dilakukan setiap 5 hari sekali di Laboratorium Teknologi Bioproses dan Proses Lingkungan (TBPL) Universitas Surabaya (UBAYA). Pengambilan data analisa dilakukan secara duplikat.

3.5 Metode Analisa

3.5.1 Analisa Kadar Selulosa, Hemiselulosa, dan Lignin dengan Metode Chesson

Metode analisa Chesson merupakan analisis komposisi kimia dari lignoselulosa dilakukan mengikuti referensi dari (Datta, 1981). Metode ini adalah analisis gravimetri setiap komponen setelah dihidrolisis atau dilarutkan. Tahapan langkanya adalah: pertama, mengilangkan kandungan ekstraktif (dalam metode

ini disebut *Hot Water Soluble (HWS)*), kemudian hidrolisis hemiselulosa dengan menggunakan asam kuat tanpa pemanasan, dilanjutkan dengan hidrolisis menggunakan asam encer pada suhu tinggi. Bagian terakhir yang tidak larut adalah lignin. Kandungan lignin dikoreksi dengan kandungan abu.



Gambar 3.3 Diagram alir analisa *Chesson*

Sampel biomassa lignoselulosa dikeringkan (menggunakan pengering vakum) dan dihaluskan. Metode analisa secara ringkas ditunjukkan pada Gambar 3.1. Penurunan berat kering (*oven dry weight, ODW*) setiap langkah fraksinasi memberikan fraksi berat komponen lignoselulosa utama: larut dalam air panas (*hot water soluble, HWS*), hemiselulosa, selulosa, dan lignin. Berat kering ditentukan setelah pengeringan sampel pada suhu 105 ± 3 °C selama 24 jam sesuai dengan metode *TAPPI T264 cm test standar-97 (TAPPI 2002)*.

$$\text{Kadar Selulosa} = \left[\frac{c-d}{a} \right] \times 100\%$$

$$\text{Kadar Hemiselulosa} = \left[\frac{b-c}{a} \right] \times 100\%$$

$$\text{Kadar Lignin} = \left[\frac{d-e}{a} \right] \times 100\%$$

$$\text{Abu} = \left[\frac{d}{e} \right] \times 100 \%$$

Dimana :

a = ODW (*oven dry weight*) awal sampel biomassa lignoselulosa

b = ODW (*oven dry weight*) residu sampel direfluk dengan air panas

c = ODW (*oven dry weight*) residu sampel setelah direfluk dengan 0,5 M H₂SO₄

d = ODW(*oven dry weight*) residu sampel setelah diperlakukan dengan 72% H₂SO₄ dan kemudian diencerkan menjadi 4% H₂SO₄

e = abu dari residu sampel.

3.5.2 Analisa Total Solid (TS) dan Volatil Solid (VS)

Jumlah TS biasanya direpresentasikan dalam % TS bahan baku organik. *Volatile solid (VS)* merupakan materi organik atau padatan organik yang menguap pada proses pembakaran diatas 500°C. Analisa VS ini perlu dilakukan untuk mengetahui banyaknya materi organik yang bisa menguap. Materi organik inilah yang akan dikonversikan menjadi biogas oleh bakteri metana., jumlah VS biasanya direpresentasikan dalam % VS.

3.5.2.1 Analisa TS

Cawan porselein dipanaskan selama 1 jam pada suhu 550°C pada *furnace*, kemudian dinginkan didalam desikator, setelah dingin cawan kosong

ditimbang (W_{dish}). sebanyak 10 ml sampel dimasukkan ke dalam cawan yang telah ditimbang sebelumnya kemudian ditimbang kembali (W_{sample}). cawan berisi sampel dimasukkan ke dalam oven kemudian dipanaskan selama 12 jam pada suhu 105°C . Kemudian cawan didinginkan dalam desikator dan ditimbang kembali sampai beratnya tetap (W_{total}).

$$\% \text{ total solids} = \frac{W_{total} - W_{dish}}{W_{sample} - W_{dish}} * 100$$

Keterangan :

W_{dish} = berat cawan

W_{sample} = berat sampel dan cawan

W_{total} = berat sampel kering dan cawan

(EPA Method 1684, 2001)

3.5.2.2 Analisa VS

Cawan berisi sampel yang telah ditimbang TS-nya kemudian dipanaskan kembali di dalam *muffle furnace* pada suhu 550°C selama 2 jam. Setelah itu cawan porselein didinginkan hingga mencapai suhu kamar dan ditimbang kembali beratnya.

$$\text{Ash [mg/l]} = a \times (1000/v)$$

a = perbedaan berat dari cawan penguap setelah dipanaskan pada suhu 550°C dengan berat cawan kosong.

v = volume sampel.

$$\text{VS [mg/l]} = \text{TS [mg/l]} - \text{Ash [mg/l]}$$

(EPA Method 1684, 2001)

3.5.3 Analisa Kandungan Biogas (CH_4 , H_2 , H_2S , CO_2)

Untuk menganalisa kandungan gas metana, gas H_2 , H_2S dan CO_2 dalam sampel dengan menggunakan *Gas Chromatography* (GC). Pengambilan sampel gas dilakukan dengan menggunakan *syringe* yang disuntikkan melalui gas sampling point pada gas holder. Analisis kadar metana dilakukan dengan gas kromatografi (GC), dengan cara sebagai berikut. Analisa gas CH_4 dilakukan di Laboratorium Teknologi Bioproses dan Proses Lingkungan (TBPL) Universitas

Surabaya (UBAYA). Kolom yang digunakan adalah HP 19095P-QO₄ DIVINYLBENZENE/STYRENE POLIMER dengan panjang kolom 30 m, *inner diameter* 530 μ m dan temperatur 270 °C. Sampel gas sebanyak 0,2 ml diinjeksikan ke dalam injektor dengan temperatur injeksi 170°C. Gas nitrogen (N₂) digunakan sebagai gas pembawa dengan kecepatan 30 ml/menit. Sampel gas yang dibawa oleh gas N₂ diinjeksikan ke dalam kolom. Kolom dari bahan *carbon active* panjang 1 m dan diameter 0,5 cm temperatur 140°C. Gas hidrogen (H₂) 1 kg/cm² dan oksigen (O₂) 1 kg/cm² digunakan sebagai gas pembakar. Kemudian dideteksi menggunakan detektor FID dengan temperatur 170°C. Pada kondisi yang sama diinjeksikan juga gas *acethylen* sebagai standar pembanding. Hasil deteksi yang didapat berupa puncak grafik dicatat dengan *recorder* untuk diketahui luas areanya. Analisa gas CO₂ dan H₂ dilakukan di laboratorium Teknologi Biokimia. Sampel gas sebanyak 0,2 ml diinjeksikan ke dalam *port injector* dengan temperatur injeksi 200°C. Gas nitrogen (N₂) digunakan sebagai gas pembawa dengan kecepatan 15cm/sec. Sampel gas yang dibawa oleh gas N₂ selanjutnya masuk ke dalam kolom. Kolom yang digunakan adalah Rt®-Q-BOND dengan panjang 30 m, *inner diameter* 0,35 mm dan temperaturnya 30°C. Kemudian dideteksi menggunakan detektor TCD dengan temperatur 200°C. Hasil deteksi yang didapat berupa puncak grafik dicatat dengan *recorder* untuk diketahui luas areanya.

3.5.4 Analisa VFA

VFA adalah precursor metana, semakin tinggi VFA maka semakin tinggi konversi *yield* metana yang dihasilkan (Kivaisi, 1994). Analisa VFA dilakukan di Laboratorium Teknologi Bioproses dan Proses Lingkungan (TBPL) Universitas Surabaya (UBAYA). Untuk menganalisa kandungan VFAs Sampel *slurry* diambil melalui sampling valve digester dengan menggunakan *syringe* dan selang kemudian ditampung ke dalam eppendoff 1,5 ml, kemudian dihomogenkan dengan *centrifuge* untuk memisahkan filtrat dan endapan. Filtrat kemudian dianalisis VFA dengan menggunakan menggunakan *Gas Chromatography* (GC) HP-6890 pada kondisi operasi *oven* dengan *initial temperature* 170°C dan *run time* 18,57 menit. Kondisi operasi *injector* dengan

initial temperature 275°C, pressure 17,21 psi dan Helium sebagai gas pembawa. Jenis kolom yang digunakan adalah capillary coloumn dengan panjang 30 meter, diameter 530 um, ketebalan 40 um dan front detector yang digunakan adalah detector FID dengan temperatur 275°C sedangkan untuk back detector menggunakan detector TCD dengan temperature 250°C.

3.5.6 Analisa CHEMICAL OXYGEN DEMANDS (COD)

3.5.6.1 Pembuatan Larutan Standard COD 500 ppm (mg/L)

Analisa COD dilakukan di Laboratorium Teknologi Bioproses dan Proses Lingkungan (TBPL) Universitas Surabaya (UBAYA). Analisa COD dilakukan dengan mengacu pada *Standard Method 20th Edition - Examination of Water & Waste Water, Methods 5220-D-CLOSED REFLUX, COLORIMETRIC METHODS*

425 mg KHP (Potasium Hydrogen Pthalate) yang sebelumnya sudah dioven dalam suhu 110°C selama 2 jam, dilarutkan dengan air destilasi hingga 1000 ml.

3.5.6.2 Pembuatan reagen Pereaksi COD

1. Larutan Digestion

10.216 gr $K_2Cr_2O_7$ yang sudah dioven pada suhu 150°C selama 2 jam, larutkan dalam 500 ml air distilasi, tambahkan H_2SO_4 pekat 167 ml dan 33.3 gr $HgSO_4$ homogenkan dan larutkan sampai 1000 ml

2. Larutan Asam Sulfat

Larutkan Ag_2SO_4 dengan H_2SO_4 pekat dengan perbandingan 5.5 gr Ag_2SO_4 /kg H_2SO_4

3.5.6.3 Prosedur Analisa COD

1. Campurkan 1.5 ml Larutan digestion dengan 3.5 ml larutan asam sulfat, dalam tabung COD, homogenkan (larutan menjadi panas), biarkan mengendap, kemudian tambahkan 2.5 ml air destilasi sebagai blanko, homogenkan, panaskan dengan suhu 148°C selama 2 jam dengan menggunakan reaktor COD, biarkan sampai suhu kamar dan ukur dengan *spectrophotometer* pada panjang gelombang 620 nm.

2. Campurkan 1.5 ml Larutan digestion dengan 3.5 ml Larutan asam sulfat, dalam tabung COD, homogenkan (larutan menjadi panas), biarkan mengendap, kemudian tambahkan 2.5 ml sampel, homogenkan, panaskan dengan suhu 148 C selama 2 jam dengan menggunakan Reaktor COD, biarkan sampai suhu kamar dan ukur dengan spectrophotometer pada panjang gelombang 620 nm, bandingkan dengan kurva standard.

3.6 Pemisahan Biogas dari komponen impuritis (CO₂ dan H₂S)

3.6.1 Bahan dan Peralatan Penelitian

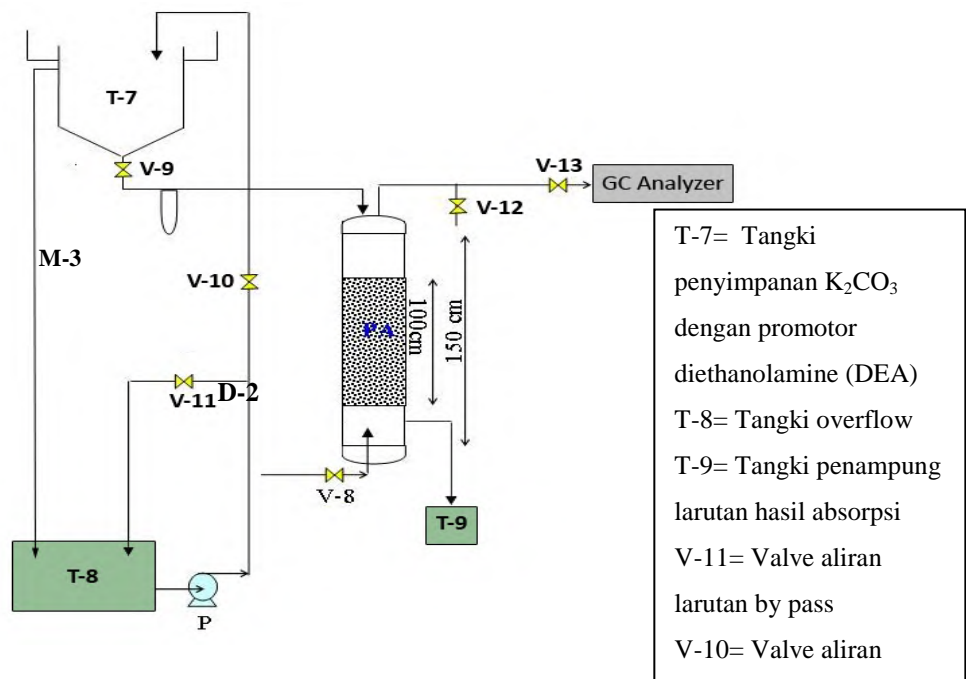
3.6.1.1 Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian adalah :

1. Biogas (dengan komposisi CO₂ , CH₄, dan N₂)
2. K₂CO₃ dengan promotor *diethanolamine*(DEA)
3. Aquadest

3.6.1.2 Peralatan Penelitian

Peralatan yang digunakan pada penelitian adalah :



Gambar 3.4Skema rangkaian alat pada unit pemisahan CO₂

3.6.2 Analisa CO₂ dengan metode ORSAT

Analisa ORSAT adalah bagian dari peralatan laboratorium yang digunakan untuk menganalisis sampel gas (biasanya bahan bakar fosil gas buang) untuk oksigen, karbon monoksida, dan karbondioksida. Konstruksi alat ini tersusun dari buret yang dikalibrasi dihubungkan dengan pipa kaca kapiler untuk dua atau tiga pipet penyerapan yang mengandung larutan kimia yang berfungsi menyerap gas.

Cara kerja

1. Mengisi botol 6 dengan air hingga penuh, sehingga air tersebut akan mengisi botol 1
2. Mengatur kran sehingga kran b, c, dan d tertutup sehingga yang lainnya terbuka
3. Menyalakan alat pembakar dan mengalirkan campuran gas hasil pembakaran mengikuti arah panah beberapa saat agar udara mengisi saluran terbuang
4. Menaikkan kembali botol 6 sehingga gas mengalir lagi keluar
5. Mengulangi lagi langkah 4 beberapa kali, sehingga udara asal botol 1 dapat dianggap semuanya terdorong keluar. Pada saat botol 6 dinaikkan sampai volume air di botol pada skala nol, kran a pada keadaan terbuka untuk membuang gas
6. Mengatur permukaan air pada botol 1 sehingga berada pada skala 100 ml.

BAB IV

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Telah dilakukan proses produksi biogas secara anaerobik dengan menggunakan substrat jerami padi dan kulit kopi menggunakan mikroorganisme kotoran sapi, cairan rumen, dan *effective microorganisms* (EM). Penelitian ini dilakukan selama 30 hari untuk jerami padi dan kulit kopi selama 90 hari dalam reaktor *batch*. Adapun parameter yang diukur dalam penelitian ini adalah penentuan kadar selulotik jerami padi dan kulit kopi, *total solid* (TS) dan *volatile solid* (VS), *chemical oxygen demand* (COD), *volatile fatty acid* (VFA), dan analisa biogas (CH₄, CO₂, dan H₂), *yield* metana dan *heating value*. Berikut hasil analisa yang telah dilakukan

4.1 Substrat Jerami Padi dan Kulit Kopi

Analisa kadar selulosa, hemiselulosa, dan lignin pada jerami padi dan analisa komponen kulit kopi seperti selulosa, hemiselulosa, lignin, pektin, protein, tanin, kafein, dan poliphenol dilakukan untuk mengetahui kadar komponen dari jerami padi dan kulit kopi. Adapun hasil analisa komponen jerami padi dan kulit kopi awal adalah sebagai berikut :

Tabel 4.1 Hasil Analisa Kadar Selulotik Jerami Padi

Komponen	Selulosa	Hemiselulosa	Lignin
Kadar (%)	62.80%	26.07%	3.74%

Tabel 4.2 Hasil Analisa Komponen Kulit Kopi

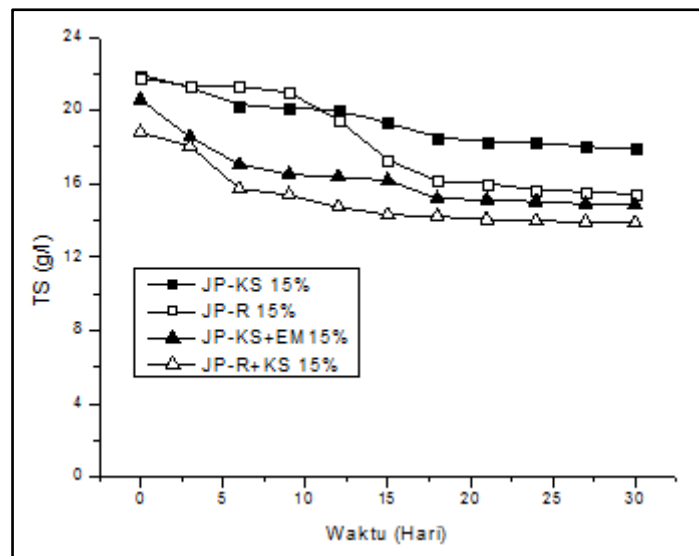
Komponen Kulit Kopi	Kadar
Selulosa	65.90%
Hemiselulosa	24.95%
Lignin	0.21%
Pektin	0.42%
Protein	0.81%
Tanin	1.05%
Kafein	0.09%
Polypenol	0.81%

Dari hasil analisa terhadap komponen selulotik jerami padi menggunakan metode chesson (selulosa, hemiselulosa, dan lignin) didapatkan kadar selulosa sebesar 62,80%, hemiselulosa sebesar 26,07%, dan lignin sebesar 3,74%. Menurut (Garrote et al, 2002; Maiorella, 1983; Saha, 2003; Zamora dan Crispin, 1995) komposisi jerami padi mengandung selulosa (32-47%), hemiselulosa (19-27%), dan lignin (5-24%). Dari hasil analisa komponen kulit kopi dengan metode gravimetri (Datta, 1981) didapatkan kadar selulosa sebesar 65,90%, hemiselulosa 24,95%, lignin 0,21%, pektin 0,42%, protein 0,81%, tanin 1,05%, kafein 0,09%, dan polyphenol 0,81%. Menurut Corro (2013) komponen kulit kopi adalah selulosa (63%), hemiselulosa 2,3%, lignin (17%), protein (11,5%), tanin (1,8-8,56%), pektin (6,5%), dan kafein (1,3%). Menurut Van Dam (2006) perbedaan komposisi jerami padi dan kulit kopi disebabkan oleh perbedaan kadar abu dan pengaruh relativitas hasil ekstraksi oleh air panas pada saat analisa. Perbedaan komposisi kimia juga diakibatkan oleh asal, jenis, dan kematangan bahan baku yang dapat mempengaruhi komposisi biomassa. Dari hasil kandungan selulosa yang didapatkan dari hasil analisa chesson, kulit kopi memiliki potensi yang lebih tinggi untuk dijadikan sebagai substrat dalam pembuatan biogas, namun kulit kopi memiliki komposisi zat beracun seperti tanin, pektin, poliphenol, dan kafein sehingga mengganggu aktivitas mikroorganisme dalam mendegradasi substrat (Corro, 2013).

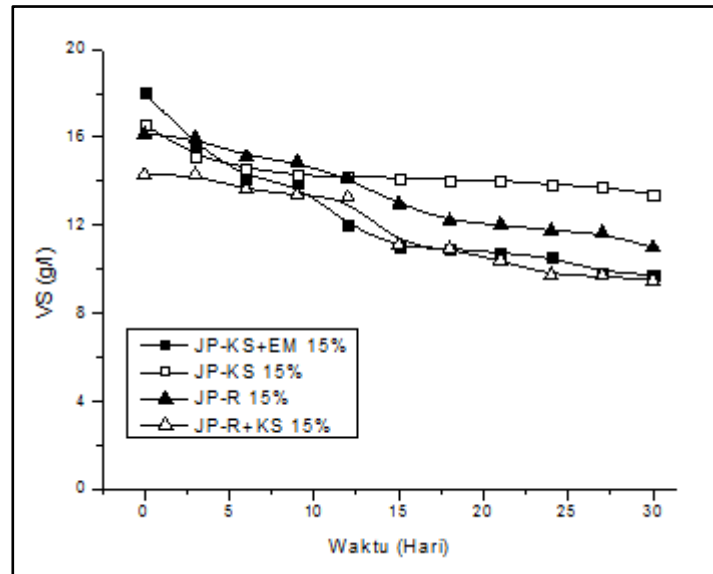
4.2 Proses Pembentukan Biogas

4.2.1 *Total solid (TS) dan Volatile solid (VS) dalam reaktor*

Salah satu parameter yang menentukan berhasilnya proses produksi biogas adalah tingkat pengenceran dan kandungan bahan organik dalam reaktor. Pengenceran *slurry* di dalam reaktor dapat dilihat dari jumlah *total solid* (TS) dan *volatile solid* (VS) yang menyatakan kemampuan mikroorganisme dalam mendegradasi bahan organik dalam proses hidrolisis (Sjafruddin R., 2011). Analisa TS dan VS dilakukan setiap 3 hari sekali selama 30 hari selama proses anaerobik *digestion* dengan mengambil cairan di dalam reaktor. Adapun hasil analisa TS dan VS dapat dilihat padagambardi bawah ini.



Gambar 4.1 Pengaruh lama fermentasi terhadap nilai TS selama proses anaerobik pada berbagai mikroorganisme



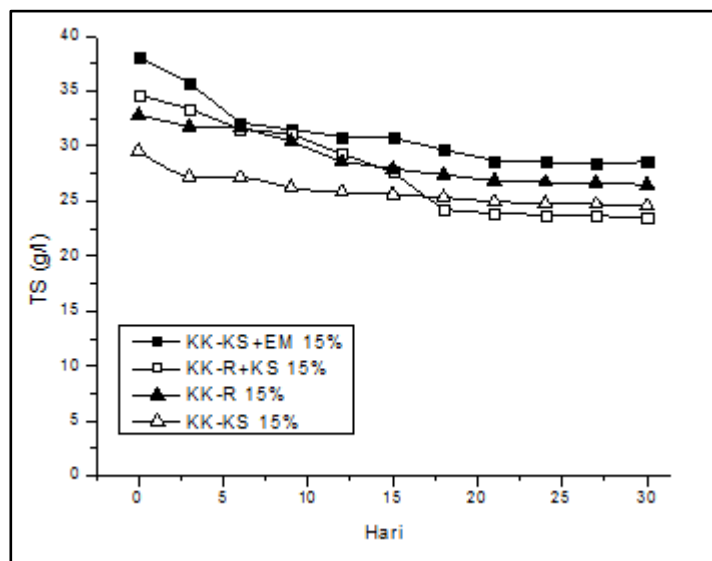
Gambar 4.2 Pengaruh lama fermentasi terhadap nilai VS selama proses anaerobik pada berbagai mikroorganisme

Gambar 4.1 dan 4.2 menunjukkan profil perubahan TS dan VS pada substrat jerami padi terhadap lamanya waktu fermentasi (hari). Dapat dilihat bahwa pada awal proses fermentasi keempat variabel (JP-R 15%, JP-R+KS 15%, JP-KS 15%, dan JP-KS+EM 15%) terjadi penurunan TS dan VS pada awal proses *anaerobic digestion* dikarenakan terjadi proses degradasi senyawa organik menjadi gula/monosakarida, asam amino, alkohol, *fatty acid*, dan senyawa organik lainnya yang lebih sederhana. Proses degradasi senyawa organik ini dibantu oleh *strict* bakteri seperti *Bactericides*, *Clostridia* dan *facultative anaerob* seperti *Streptococcus* (Yadvika dkk., 2004). Penurunan TS dan VS disebabkan pertumbuhan sel mikroorganisme meningkat dan didukung persediaan *nutrient* yang cukup sehingga mikroorganisme mampu mendegradasi senyawa organik. Setelah hari ke-15 untuk semua variabel penurunan TS dan VS cukup konstan dikarenakan jumlah nutrisi berkurang sedangkan jumlah bakteri tetap, dan pada akhirnya terjadi penurunan jumlah bakteri atau fase kematian bakteri.

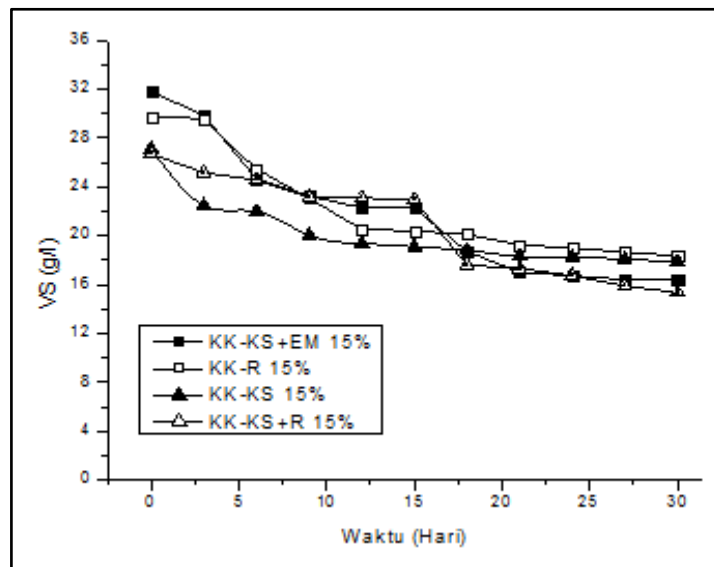
Fase pertumbuhan bakteri dibagi menjadi 4 fase, yaitu fase lag, fase logaritma (eksponensial), fase stationer, dan fase kematian. Fase lag dimana fase penyesuaian bakteri dengan lingkungan yang baru. Fase eksponensial ditandai dengan terjadinya periode pertumbuhan mikroorganisme yang cepat. Pada fase ini, sel membelah dengan kecepatan konstan yang ditentukan dengan sifat

intrinsik bakteri dan lingkungannya. Fase stationer merupakan fase dimana laju pertumbuhan bakteri sama dengan laju kematiannya disebabkan kadar nutrisi yang berkurang dan terjadi akumulasi toksik sehingga mengganggu pembelahan sel. Fase stasioner ini dilanjutkan dengan fase kematian (Volk dan Wheeker, 1993).

Penurunan TS dan VS pada JP-R 15% paling besar dibandingkan variabel lainnya sebesar 29,09% dan 31,91%. Penurunan TS dan VS lebih tinggi dari variabel lainnya dikarenakan mikroorganisme rumen mampu mendegradasi selulosa lebih baik dibandingkan mikroorganisme lainnya (Gizjen, 1990). Bakteri yang terlibat dalam proses memecah selulosa pada rumen adalah *Bacteria sussinogenes* dan *Ruminoccus* (Yokoyama dan Johnson (1988).



Gambar 4.3 Pengaruh lama fermentasi terhadap nilai TS selama proses anaerobik pada berbagai mikroorganisme



Gambar 4.4 Pengaruh lama fermentasi terhadap nilai TS selama proses anaerobik pada berbagai mikroorganisme

Gambar 4.3 dan 4.4 menunjukkan profil TS dan VS pada substrat kulit kopi terhadap lamanya fermentasi (hari). Adapun penurunan TS dan VS pada masing-masing variabel adalah KK-R 15% sebesar 57,59% dan 30,59%, KK-R+KS 15% 42,47% dan 44,49%, KK-KS 15% 57,12% dan 51,07%, dan KK-KS+EM 15% sebesar 65,82% dan 68,2%.

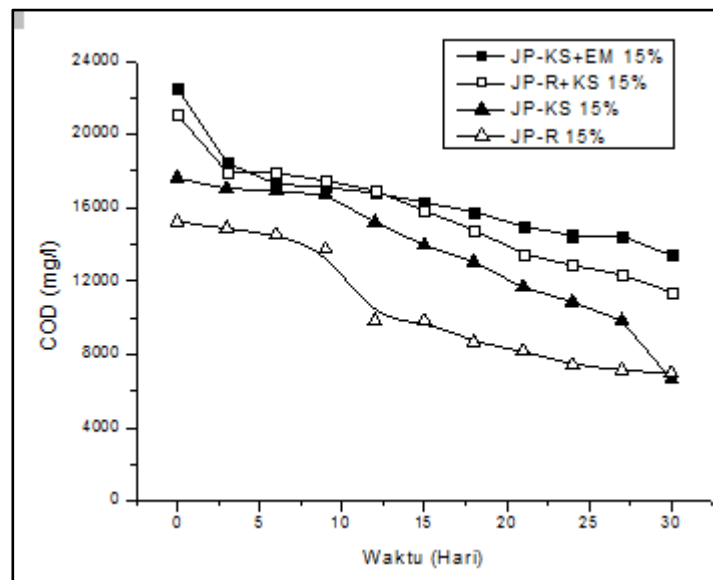
Nilai padatan *Total Solid* (TS) dan *Volatile Solid* (VS) pada masing-masing variabel pada jerami padi dan kulit kopi cenderung menurun. Hal ini disebabkan bahan organik mengalami degradasi pada saat hidrolisis hingga tahapan *methanogenesis* (Herawati, 2003).

Penurunan total solid dan volatile solid berindikasi dengan peningkatan metana dalam biogas yang dihasilkan. *Volatile solid* merupakan substrat (sumber makanan) bagi mikroorganisme non metanogen yang bekerja pada tahap awal produksi biogas, penurunan *volatile solid* menunjukkan di dalam biodigester terjadi proses degradasi senyawa organik oleh mikroorganisme non metanogen. Mikroorganisme di dalam biodigester berangsur-angsur mencapai pertumbuhan yang setimbang antara mikroorganisme non metanogen dan metanogen, kondisi ini dapat dilihat dari produksi gas metana yang meningkat (Ni'mah, 2014).

4.2.2 Chemical Oxygen Demand (COD) dan Metana

Chemical Oxygen Demand (COD) atau kebutuhan oksigen kimiawi merupakan jumlah oksigen yang dibutuhkan oleh oksidator (misal kalium dikromat) untuk mengoksidasi seluruh material baik organik maupun anorganik yang terdapat dalam air (MetCalf & Eddy, 2003).

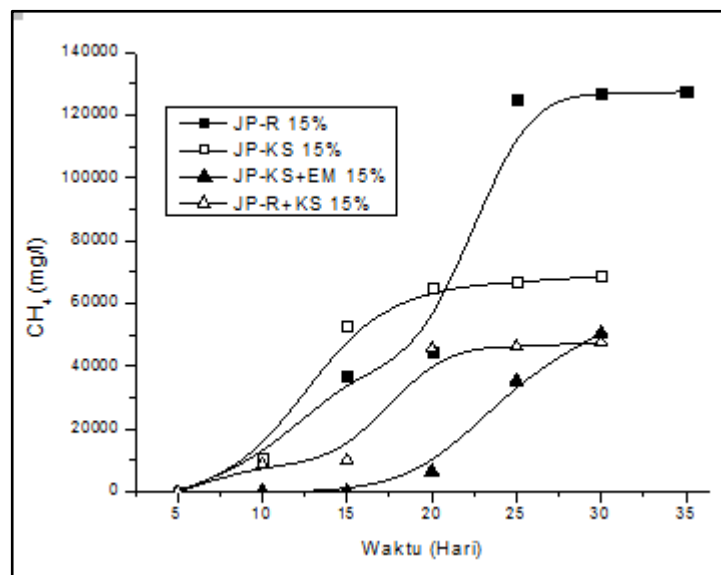
Analisa COD dilakukan setiap 3 hari sekali selama 30 hari. Adapun hasil analisa COD adalah sebagai berikut



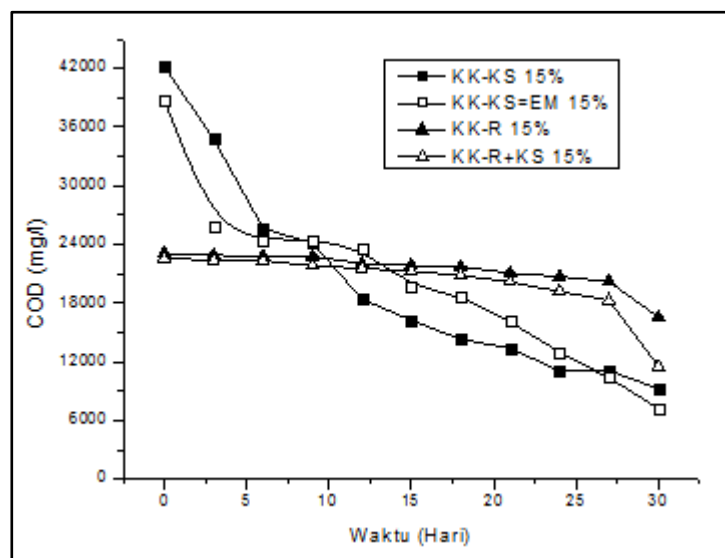
Gambar 4.5 Pengaruh lama fermentasi terhadap nilai COD selama proses anaerobik pada berbagai mikroorganisme

Dari Gambar 4.5 dapat dilihat terjadi penurunan COD pada substrat jerami padi pada masing-masing variabel. Adapun penurunan COD untuk masing-masing variabel adalah JP-R 15% sebesar 54,21%, JP-KS 15% sebesar 62,34%, JP-KS+EM 15% sebesar 40,54%, dan JP-R+KS 15% sebesar 45,94%. Penurunan COD tertinggi pada JP-KS 15% sebesar 62,34 %. Penurunan COD ini mengidentifikasikan bahwa produk metana terbentuk. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 4.6 pembentukan CH_4 pada setiap masing-masing variabel. Pada variabel JP-R 15% kenaikan CH_4 cukup signifikan pada hari ke-5 hingga hari ke-25. Pada

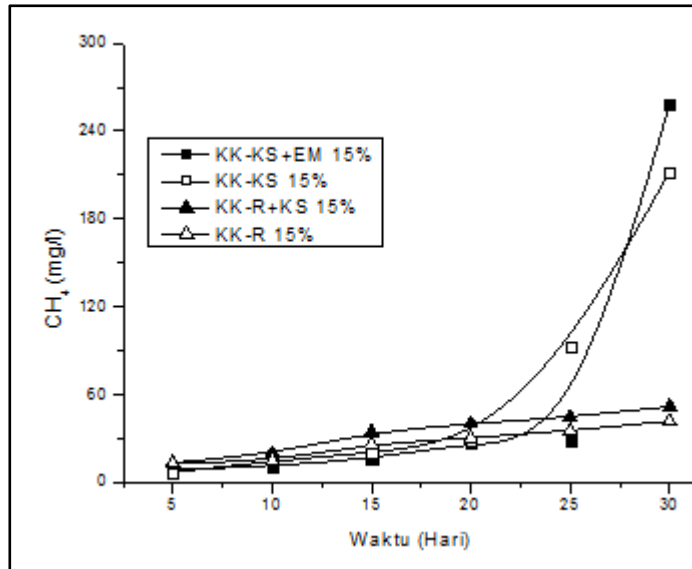
hari ke-5 CH_4 yang dihasilkan sebesar 311,05 ppm kemudian meningkat pada hari ke-25 menjadi 124900 ppm. Pada variabel JP-R+KS 15% peningkatan konsentrasi CH_4 cukup signifikan terjadi pada hari ke-5 hingga hari ke-25 yaitu sebesar 183,93 ppm dan pada hari ke-25 konsentrasi CH_4 yang dihasilkan sebesar 45614,3 ppm. Pada JP-KS 15% peningkatan konsentrasi CH_4 cukup signifikan pada hari ke-5 hingga hari ke -20 yaitu pada hari ke- 5 konsentrasi metana yang dihasilkan sebesar 68,29 ppm dan pada hari ke-20 sebesar 64843,8 ppm. Pada JP-KS+EM 15%, konsentrasi CH_4 meningkat cukup signifikan pada hari ke-15 hingga hari ke-25 yaitu dari 332,79 ppm pada hari ke-15 menjadi 50639,7 ppm.



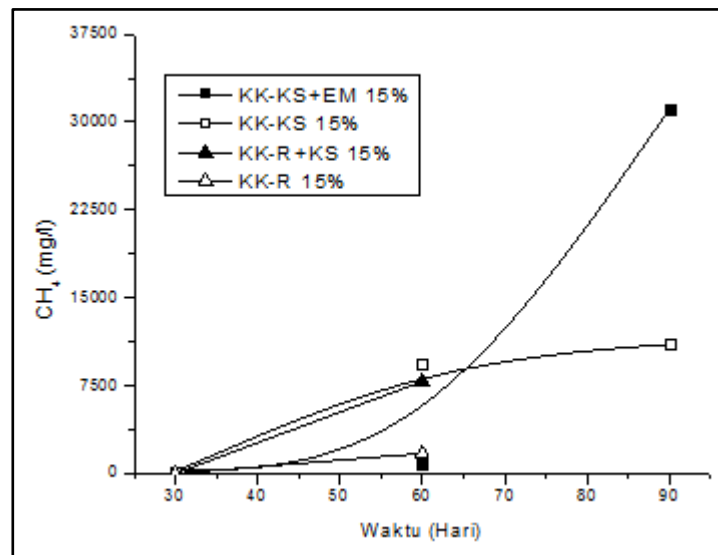
Gambar4.6 Pengaruh lama fermentasi terhadap nilai COD selama proses anaerobik pada berbagai mikroorganisme



Gambar 4.7 Pengaruh lama waktu fermentasi terhadap nilai COD pada kulit kopi



Gambar4.8 Pengaruh lama fermentasi terhadap konsentrasi CH_4 selama proses anaerobik pada berbagai mikroorganisme



Gambar 4.9 Pengaruh lama fermentasi terhadap konsentrasi CH_4 selama proses anaerobik pada berbagai mikroorganisme

Dapat dilihat pada Gambar 4.7 kecenderungan nilai COD menurun juga terjadi pada variabel kulit kopi. Adapun penurunan COD pada masing-masing variabel adalah KK-R 15% sebesar 28,03%, KK-R+KS sebesar 48,92%, KK-KS 15% sebesar 78,05%, dan KK-KS+EM 15% sebesar 81,42%. Penurunan COD ini diikuti dengan peningkatan konsentrasi CH_4 pada masing-masing variabel kulit kopi. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 4.8. Pada variabel KK-KS+EM 15% kenaikan CH_4 cukup signifikan pada hari ke-25 hingga hari ke-30. Pada hari ke-25 CH_4 yang dihasilkan sebesar 29,22 ppm kemudian meningkat pada hari ke-30 menjadi 258,21 ppm. Pada variabel KK-KS 15% peningkatan konsentrasi CH_4 cukup signifikan terjadi pada hari ke-20 hingga hari ke-30 yaitu sebesar 28,33 ppm pada hari ke-20 dan meningkat pada hari ke-30 sebesar 212,21 ppm. Pada KK-R+KS 15% peningkatan konsentrasi CH_4 relatif konstan pada hari ke-5 hingga hari ke-30 yaitu pada hari ke-5 konsentrasi metana yang dihasilkan sebesar 14,01 ppm dan pada hari ke-30 sebesar 52,27 ppm. Pada KK-R 15% peningkatan konsentrasi CH_4 relatif konstan pada hari ke-5 hingga hari ke-30 yaitu dari 13,37 ppm pada hari ke-5 menjadi 42,25 ppm pada hari ke-30. Hal ini sesuai dengan penurunan COD pada variabel KK-R 15%.

Penggunaan substrat jerami padi dalam pembentukan biogas lebih baik dibandingkan dengan kulit kopi, hal ini dapat dilihat dari jumlah metana yang dihasilkan pada variabel jerami padi lebih banyak dan waktu yang diperlukan untuk memproduksi metana tertinggi lebih singkat dibandingkan dengan penggunaan kulit kopi sebagai substrat sebagai bahan baku produksi biogas. Selain itu, kulit kopi memiliki komposisi zat beracun seperti tanin, pektin, poliphenol, dan kafein sehingga mengganggu aktivitas mikroorganisme dalam mendegradasi substrat (Corro, 2013). Dari hasil penelitian sebelumnya (Corro, 2013) produksi biogas dengan menggunakan substrat kulit kopi dengan menggunakan mikroba kotoran sapi memerlukan waktu yang lama hingga 8 bulan untuk mendapatkan komposisi metana tertinggi sebesar 60%.

Pada penelitian yang dilakukan terhadap variabel dengan kulit kopi yang ditambahkan dengan mikroorganisme Efektif Mikroorganisme (EM-4) didapatkan metana tertinggi dengan produksi metana sebesar 31085,4 ppm. Spesies utama yang terlibat dalam EM adalah bakteri asam laktat: *Lactobacillus*

plantarum, *Lactobacillus casei*, *Streptococcus lactis*; bakteri fotosintetik: *Rhodopseudomonas palustris*, *rhodobacter spaeroides*; Ragi; *Saccharomyces cerevisiae*, *Candida utilis*; *Actinomycetes: albus Streptomyces*, *Streptomyces griseus*. Penggunaan EM ini didasarkan karena komposisinya mengandung berbagai asam organik karena adanya bakteri asam laktat (Zhao, dkk 2006 dan Ke B, dkk 2009). Secara teoritis, organisme ini bermanfaat dalam menguraikan bahan organik dengan mengubahnya menjadi karbon dioksida (CO₂), metana (CH₄), selain itu penambahan EM dimaksudkan untuk meningkatkan kualitas biogas dengan menurunkan kadar H₂S dan menekan bakteri patogen (Sigstad, dkk 2013).

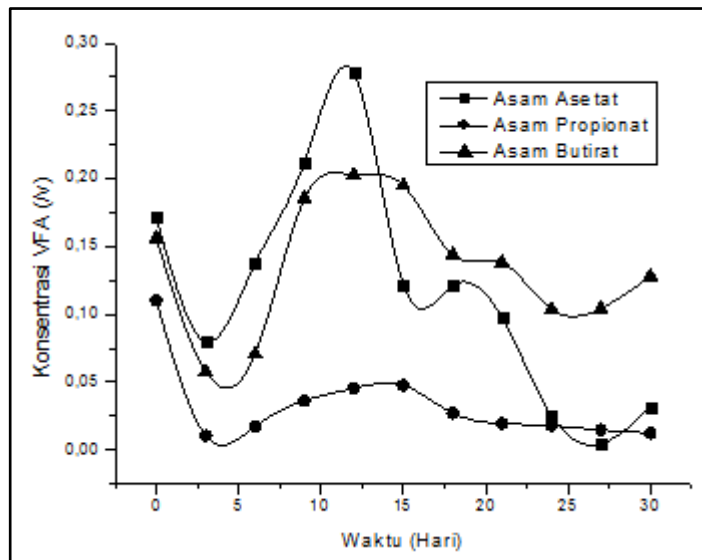
Penggunaan mikroorganisme cairan rumen paling efektif digunakan dalam produksi biogas dibandingkan mikroorganisme yang lain. Fermentasi rumen selalu dikaitkan dengan pembentukan biogas yang kaya akan metana. Para peneliti telah menemukan bahwa konsentrasi VFA tertinggi diperoleh dari cairan rumen pada fase awal, sedangkan metana dihasilkan pada fase berikutnya (Sonakya et al., 2003; Lopes et al., 2004; Yue and Yu, 2009). Cairan rumen dari sapi mengandung dua quadrillion bakteri dan 1 miliar protozoa. Banyak diantara bakteri tersebut adalah mikroorganisme selulolitik anaerobik, dan mampu menghidrolisis selulosa dengan efisiensi yang tinggi, dengan waktu tinggal *solid/solid residence time* (SRT) yang sangat pendek (sekitar 23-30 jam) (Chynoweth dkk. 2003; Hungate, 1966 ; Song dkk. 2005).

4.4 Produksi Volatile fatty acid (VFA)

VFA merupakan senyawa *intermediate* (asetat, propionat, butirat, laktat), yang dihasilkan selama proses asidogenesis dalam proses anaerobik (N, Bayakkamaci, 2004). VFA dihasilkan dalam proses anaerobik oleh bakteri *syntrophic acidogens* dan *methanogenic* menjadi CH₄ dan CO₂. Asam asetat dan asam butirat dihasilkan pada pH rendah, sedangkan asam asetat dan propionat dihasilkan pada saat pH 8,0 (Horiuchi, 1999).

Analisa VFA dilakukan dengan mengambil sample *slurry* melalui sampling *valve digester*, kemudian sampel ditampung ke dalam *eppendoff* untuk memisahkan filtrat dan endapan. VFA filtrat kemudian dianalisis dengan menggunakan *Gas Chromatography* (GC). Analisis VFA dilakukan setiap 3 hari

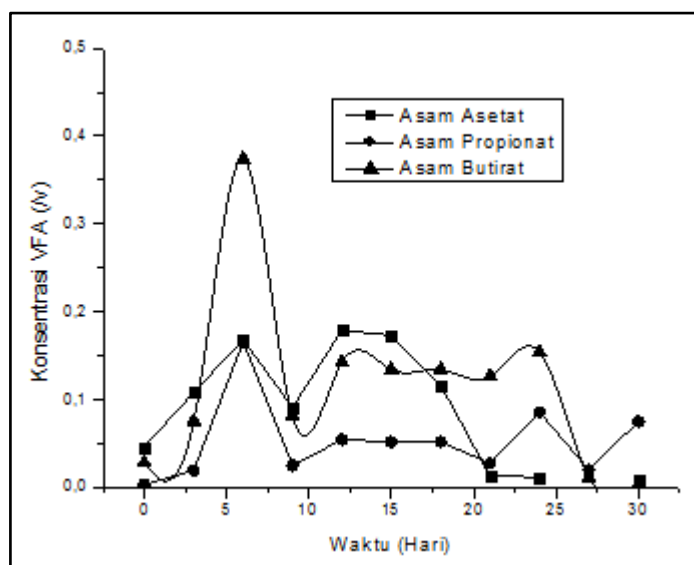
sekali selama 30 hari. Dalam penelitian, VFA yang diuji berupa asam asetat, asam propionat, dan asam butirat karena asam-asam ini merupakan produk utama dalam proses pembentukan metana. Adapun hasil analisa VFA (asam asetat, asam propionat, dan asam butirat) dapat dilihat pada gambar di bawah ini.



Gambar 4.10 Pengaruh lama fermentasi terhadap konsentrasi VFA selama proses anaerobik pada JP-R 15%

Gambar 4.10 menunjukkan asam-asam *volatile* (asam asetat, asam propionat, dan asam butirat) yang dihasilkan selama proses anaerobik *digestion* pada JP-R 15%. Asam asetat pada JP-R 15% mengalami peningkatan konsentrasi pada hari-0 sampai hari ke-12. Pada hari ke-0 konsentrasi asam asetat yang dihasilkan 0,1767% v/v dan meningkat pada hari ke-12 menjadi 0,2780% v/v, kemudian konsentrasinya menurun setelah hari ke-15 sampai hari-30. Peningkatan produksi asam asetat pada hari-0 hingga hari-12 menunjukkan pertumbuhan bakteri asetogenik meningkat sehingga menghasilkan produksi asam asetat meningkat, sedangkan penurunan asam asetat pada hari ke-15 hingga hari ke-30 menunjukkan adanya proses konversi asam asetat menjadi CH_4 (metana). Asam propionat pada JP-R 15% konsentrasi meningkat pada hari-0 sampai hari ke-15. Pada hari ke-0 konsentrasi asam propionat yang dihasilkan 0,1105% v/v dan

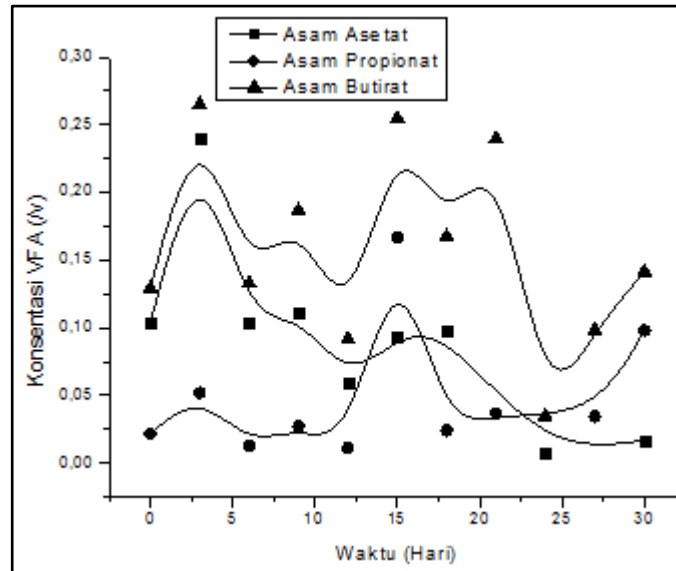
meningkat sampai hari ke-15 menjadi 0,0477%v/v, kemudian konsentrasinya menurun setelah hari ke-18 sampai hari ke-30. Asam butirat pada JP-R 15% mengalami peningkatan konsentrasi pada hari-3 sampai hari ke-12. Pada hari ke-0 konsentrasi asam butirat yang dihasilkan 0,0578%v/v dan meningkat sampai hari ke-12 menjadi 0,2028%v/v kemudian konsentrasinya menurun setelah hari ke-15 sampai hari ke-27.



Gambar 4.11 Pengaruh lama fermentasi terhadap konsentrasi VFA selama proses anaerobik pada JP-R+KS 15%

Gambar 4.11 menunjukkan asam-asam *volatile* (asam asetat, asam propionat, dan asam butirat) yang dihasilkan selama proses anaerobik *digestion* pada JP-R+KS 15%. Asam asetat pada JP-R+KS 15% mengalami peningkatan konsentrasi pada hari ke-0 sampai hari ke-12 mulai 0,0465%v/v menjadi 0,1795%v/v, kemudian konsentrasinya menurun pada hari ke-15 sampai hari ke-30. Asam asetat tertinggi dihasilkan pada hari ke-12 sebesar 0,1795%v/v. Asam propionat JP-R+KS 15% mengalami peningkatan konsentrasi dari hari ke-0 sampai hari ke-6 mulai 0,0038%v/v menjadi 0,1662%v/v, kemudian konsentrasinya menurun pada hari ke-9, produksi asam propionat meningkat kembali pada hari ke-12 hingga hari ke-18, dan mengalami penurunan sampai hari ke-30. Asam propionat tertinggi dihasilkan pada hari ke-6 sebesar 0,1662%v/v. Asam butirat pada JP-R+KS 15% mengalami peningkatan

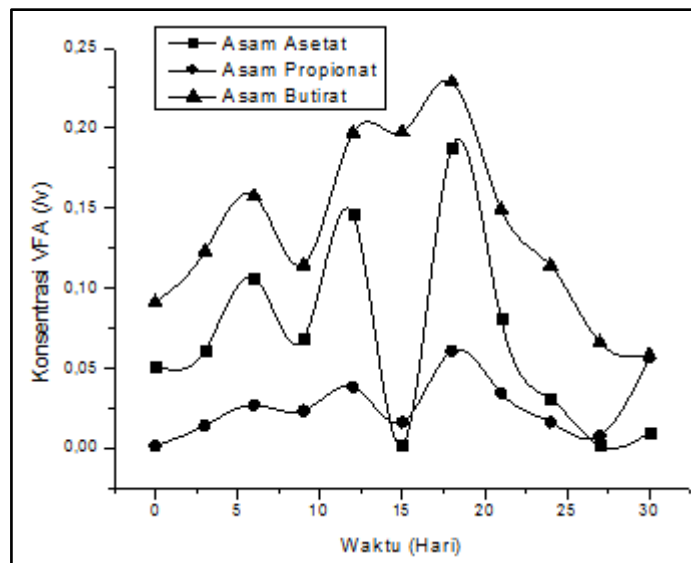
konsentrasi pada hari ke-0 sampai hari ke-12 mulai 0,0288% v/v menjadi 0,1426% v/v, kemudian konsentrasinya menurun pada hari ke-15. Asam butirat



tertinggi dihasilkan pada hari ke-6 sebesar 0,3739% v/v.

Gambar 4.12 Pengaruh lama fermentasi terhadap konsentrasi VFA selama proses anaerobik pada JP-KS 15%

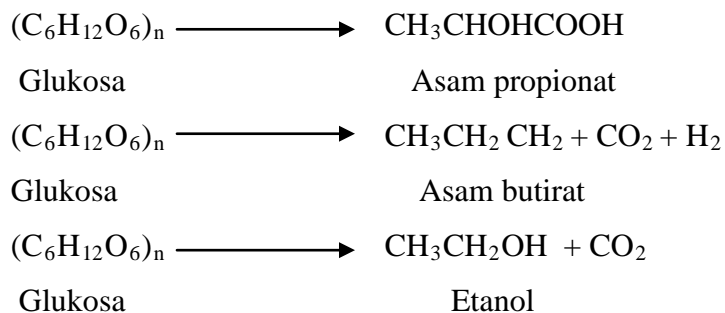
Gambar 4.12 menunjukkan asam-asam *volatile* (asam asetat, asam propionat, dan asam butirat) yang dihasilkan selama proses anaerobik *digestion* pada JP-KS 15%. Asam asetat pada JP-KS 15% mengalami peningkatan konsentrasi dari hari ke-12 sampai hari ke-18 mulai 0,1032 %v/v menjadi 0,0974% v/v, kemudian konsentrasinya menurun pada hari ke-21 sampai hari ke-30. Asam asetat tertinggi dihasilkan pada hari ke-3 sebesar 0,2405% v/v. Asam propionat yang dihasilkan pada JP-KS 15% cenderung fluktuatif terjadi peningkatan konsentrasi asam propionat pada hari ke-0 hingga hari ke-3, kemudian menurun pada hari ke-6,. Pada hari ke -12 dan hari ke-15 terjadi kenaikan konsentrasi asam propionat dari 0,0114% v/v menjadi 0,1669% v/v, kemudian mengalami penurunan pada hari ke-18. Asam propionat tertinggi dihasilkan pada hari ke-15 sebesar 0,1669% v/v. Asam butirat yang dihasilkan JP-KS 15% hasilnya cenderung fluktuatif, pada hari ke-0 hingga hari-3 terjadi kenaikan konsentrasi asam butirat, kemudian menurun pada hari ke-6. Produksi asam butirat tertinggi dihasilkan pada hari ke-15 sebesar 0,2546% v/v.



Gambar 4.13 Pengaruh lama fermentasi terhadap konsentrasi VFA selama proses anaerobik pada JP-KS+EM 15%

Gambar 4.13 menunjukkan asam-asam *volatile* (asam asetat, asam propionat, dan asam butirat) yang dihasilkan selama proses anaerobik *digestion* pada JP-KS+EM 15%. Asam asetat pada JP-KS+EM 15% mengalami peningkatan konsentrasi dari hari ke-0 sampai hari ke-18 mulai 0,0521%v/v menjadi 0,188%v/v, kemudian konsentrasinya menurun pada hari ke-21 sampai hari ke-30. Produksi asam asetat tertinggi dihasilkan pada hari ke-18 sebesar 0,188%v/v. Asam propionat pada JP-KS+EM 15% mengalami peningkatan konsentrasi dari hari ke-0 sampai hari ke-18 mulai 0,0020 %v/v menjadi 0,0601%v/v, kemudian konsentrasinya menurun pada hari ke-21 sampai hari ke-30. Asam propionat tertinggi dihasilkan pada hari ke-18 sebesar 0,0611%v/v. Asam butirat pada JP-KS+EM 15% cenderung fluktuatif, kenaikan terjadi pada hari ke-0 sampai hari ke-6, kemudian turun pada hari ke-9. Produksi asam butirat tertinggi dihasilkan pada hari-18 sebesar 0,2289%v/v.

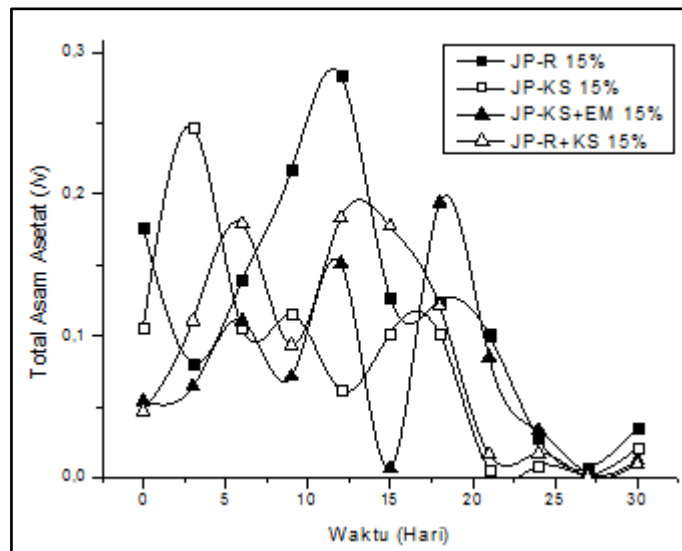
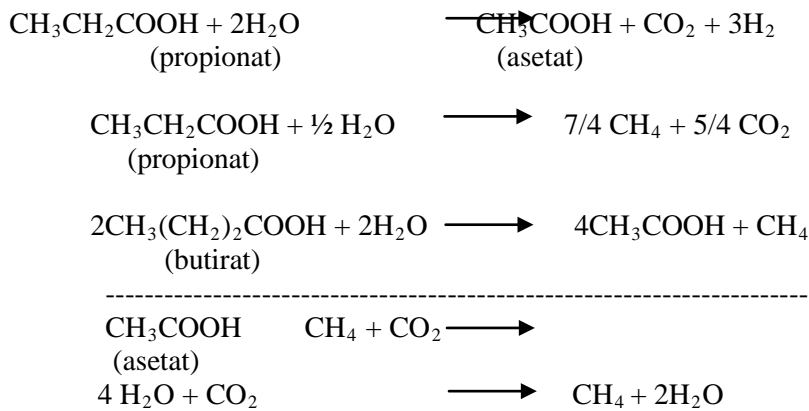
Asam format, asam propionat, dan asam-asam lemak rantai pendek dihasilkan pada suhu 30°C pada pH 4-6 (Shuler, 2002). Reaksi Asidogenesis (Verma, 2002).



Peningkatan produksi asam asetat pada masing-masing variabel menunjukkan pertumbuhan produksi bakteri asetogenik meningkat, sedangkan penurunan asam asetat pada hari tertentu menunjukkan adanya proses pembentukan asam asetat menjadi metana. Konsentrasi asam-asam volatile ini menunjukkan produksi biogas yang akan dihasilkan (Buyukkamaci, 2004). Menurut Apples et al. metana dapat dihasilkan dari dua proses, yaitu asam asetat yang digunakan untuk produksi metana dan menggunakan H_2 dan CO_2 . Pada saat konversi H_2 dan CO_2 menjadi metana, asam format, karbinol, dan CO juga dikonversi menjadi metana. VFA merupakan produk utama selama proses *anaerobik digestion* sehingga metana paling banyak dihasilkan melalui asam asetat (Veeken, dkk 1999). Asetat merupakan produk intermediet dalam fermentasi anaerobik, mengkonversi 70% (Jeris, 1965 dan Smith 196) total produk metana selama fermentasi *slurry*. Konsentrasi VFA dikonversi menjadi asam asetat dan hidrogen oleh bakteri asetogenik. Asam asetat dan asam propionat merupakan produk utama dalam proses produksi biogas secara anaerobik (Zhang C, 2015).

Bakteri yang mampu mendegradasi asetat menjadi metana dan karbon dioksida adalah *Methanosarcina barkeri*, *Methanoccus mazei* dan *Methanotrix soehngeniei*, dimana semua bakteri *methanogenic* dapat mengubah hidrogen menjadi metana (Schink, 1997).

Pada tahap Acidogenesis, bakteri *acidogenic* (bakteri penghasil asam) memecah molekul gula menjadi *volatile fatty acid* (VFA) misalnya butirat, propionat, dan asetat, juga terbentuk CO_2 , NH_3 , H_2S dan H_2 (Grande, 2007) . Jenis reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :

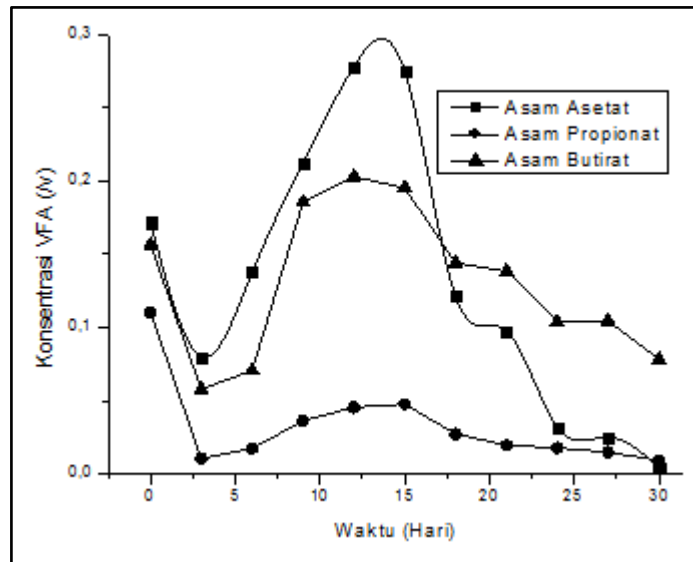


Gambar 4.14 Pengaruh lama fermentasi terhadap total asam asetat selama proses anaerobik pada berbagai mikroorganisme

Gambar 4.11 diatas menunjukkan total asam asetat pada masing-masing variabel. Total Asam asetat diperoleh dari jumlah asam asetat yang terbentuk dan perhitungan konversi dari asam propionat dan asam butirat yang akan membentuk asam asetat. Asetat dapat diproduksi tidak hanya melalui fermentasi senyawa organik mudah larut, namun juga melalui asetogenesis. Asetogenesis terjadi pada tahap pembentukan asam. Pada tahap ini, banyak asam dan alkohol, seperti butirat, propionat, dan etanol yang diproduksi selama tahap pembentukan asam

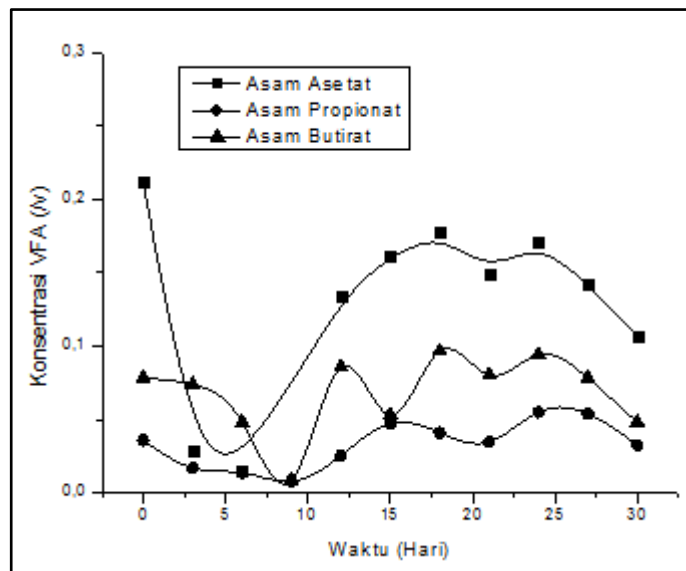
dapat didegradasi menjadi asam asetat yang dapat digunakan sebagai substrat oleh bakteri pembentuk metana (Martin, 1958).

Dapat dilihat dari gambar 4.14 menunjukkan besarnya konsentrasi asetat pada masing-masing variabel. Besarnya konsentrasi asam yang dihasilkan menunjukkan seberapa banyak produksi metana yang akan dihasilkan dari konversi asam asetat. Pada variabel JP-R 15% konsentrasi asam asetat tertinggi dihasilkan pada hari ke-12 yaitu sebesar 0,2832 %v/v, kemudian pada hari berikutnya hingga hari ke-30 mengalami penurunan dikarenakan sebagian besar asetat dikonversi menjadi metana. Hal ini sesuai dengan hasil analisa metana yang telah dilakukan bahwa produksi metana (CH_4) meningkat secara signifikan setelah hari ke-10 hingga hari ke-30. Produksi metana yang dihasilkan pada hari ke-30 sebesar 127305 ppm. Pada variabel JP-R+KS 15% konsentrasi asam asetat tertinggi dihasilkan pada hari ke-12 yaitu sebesar 0,1835 %v/v. Setelah hari ke-12, konsentrasi asam asetat mengalami penurunan karena produk asam asetat diubah menjadi metana. Hal ini sesuai dengan produksi metana yang dihasilkan setelah hari ke-12 produksi metana meningkat dari 10029,86 ppm pada hari ke-15 menjadi 47628,4 ppm pada hari ke-30. Pada variabel JP-KS konsentrasi asam asetat tertinggi dihasilkan pada hari ke-15 yaitu sebesar 0,1021 %v/v. Konsentrasi asam asetat mengalami penurunan dikarenakan asam asetat yang dihasilkan dikonversi menjadi metana. Produksi metana meningkat cukup signifikan pada hari ke-15 yaitu sebesar 52770,1 ppm menjadi 68718,3 ppm pada hari ke-30. Pada variabel JP-KS+EM, konsentrasi asam asetat tertinggi dihasilkan pada hari ke-18 yaitu sebesar 0,194 %v/v, setelah hari ke-18 konsentrasi asam asetat menurun dikarenakan asam asetat telah dikonversi menjadi metana. Hal ini sesuai dengan hasil analisa gas metana bahwa peningkatan produksi metana terjadi pada hari ke-20 hingga hari ke-30 yaitu 6560,85 ppm pada hari ke-20 meningkat menjadi 50639,7 ppm pada hari ke-30. Produksi metana dapat dihasilkan dari dua sumber, yaitu dari konversi asam asetat dan konversi CO_2 dan H_2 menjadi metana. Produksi pembentukan metana sebesar 70% dari asam asetat sedangkan 30% berasal dari konversi hidrogen (H_2) dan karbondioksida (CO_2).



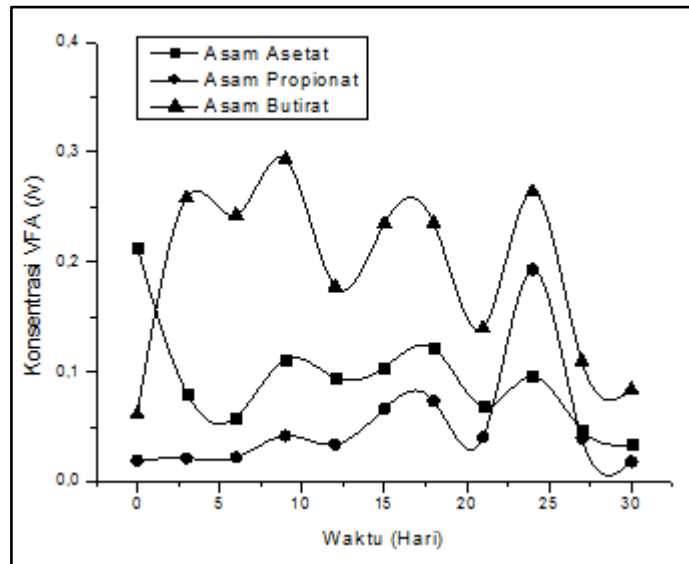
Gambar 4.15 Pengaruh lama fermentasi terhadap konsentrasi VFA selama proses anaerobik pada KK-R 15%

Gambar 4.15 menunjukkan asam-asam *volatile* (asam asetat, asam propionat, dan asam butirat) yang dihasilkan selama proses anaerobik *digestion* pada KK-R 15%. Asam asetat pada KK-R 15% mengalami peningkatan konsentrasi pada hari-3 sampai hari ke-12, kemudian konsentrasinya menurun pada hari ke-15 hingga hari ke-30. Konsentrasi asam asetat tertinggi dihasilkan pada hari ke-12 sebesar 0,278% v/v. Asam propionat pada KK-R 15% mengalami peningkatan konsentrasi pada hari-0 sampai hari ke-15, kemudian konsentrasinya menurun pada hari ke-18 hingga hari ke-30. Konsentrasi asam propionat tertinggi dihasilkan pada hari ke-15 sebesar 0,0477% v/v. Asam butirat pada KK-R 15% mengalami peningkatan konsentrasi pada hari-3 sampai hari ke-12, kemudian konsentrasinya menurun pada hari ke-18 hingga hari ke-30. Konsentrasi asam butirat tertinggi dihasilkan pada hari ke-12 sebesar 0,2028% v/v.



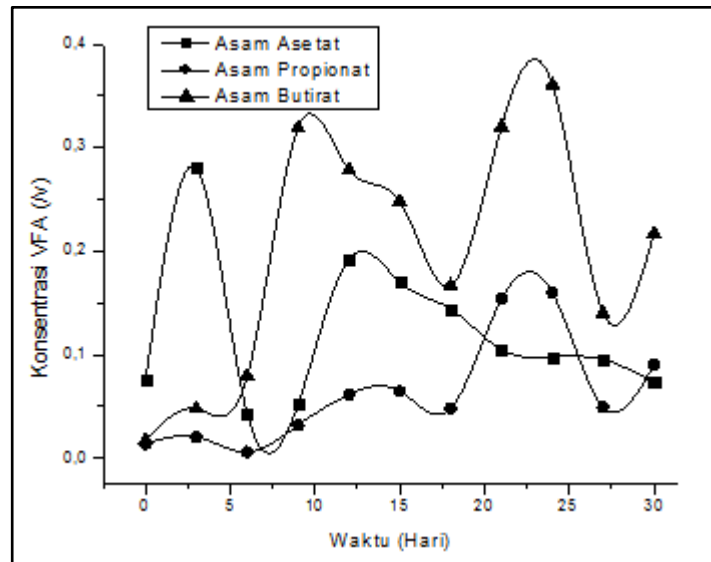
Gambar 4.16 Pengaruh lama fermentasi terhadap konsentrasi VFA selama proses anaerobik pada KK-R+KS 15%

Gambar 4.16 menunjukkan asam-asam *volatile* (asam asetat, asam propionat, dan asam butirat) yang dihasilkan selama proses anaerobik *digestion* pada KK-R+KS 15%. Pada KK-R+KS 15%, produksi asam asetat meningkat dari hari ke-6 hingga hari ke-18, kemudian menurun pada hari ke-21. Produksi asam asetat tertinggi dihasilkan pada hari ke-15 sebesar 0,1773% v/v. . Pada KK-R+KS 15%, produksi asam propionat meningkat dari hari ke-9 hingga hari ke-18, kemudian menurun pada hari ke-21. Produksi asam propionat tertinggi dihasilkan pada hari ke-15 sebesar 0,0474% v/v. Pada KK-R+KS 15%, produksi asam butirat yang dihasilkan besarnya fluktuatif dari ke-0 hingga hari ke-30. Produksi asam butirat tertinggi dihasilkan pada hari ke-18 sebesar 0,0966% v/v.



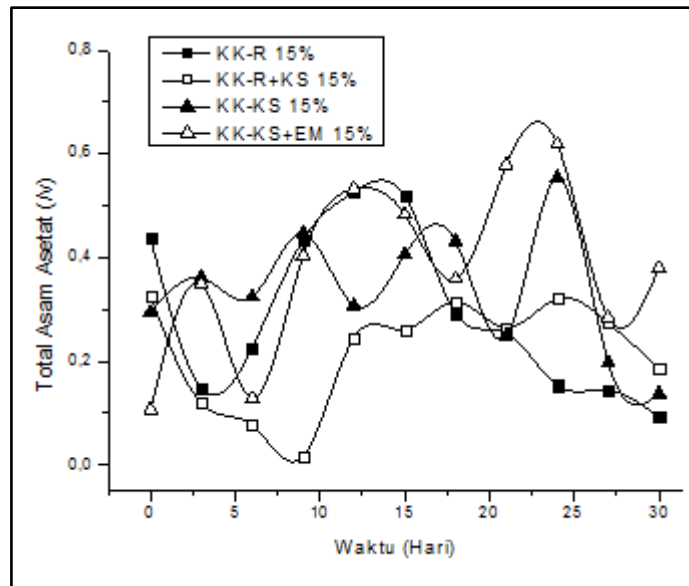
Gambar 4.17 Pengaruh lama fermentasi terhadap konsentrasi VFA selama proses anaerobik pada KK-KS 15%

Gambar 4.17 menunjukkan asam-asam *volatile* (asam asetat, asam propionat, dan asam butirat) yang dihasilkan selama proses anaerobik *digestion* pada KK-KS 15%. Pada KK-KS 15%, produksi asam asetat yang dihasilkan cenderung fluktuatif dari hari ke-0 hingga hari ke-30. Produksi asetat tertinggi pada hari ke-0 sebesar 0,2136% v/v. Pada KK-KS 15%, produksi asam propionat yang dihasilkan cenderung fluktuatif dari hari ke-0 hingga hari ke-30. Produksi asam propionat tertinggi dihasilkan pada hari ke-24 sebesar 0,1934% v/v. Produksi asam butirat yang dihasilkan besarnya juga fluktuatif dari hari ke-0 hingga hari ke-30. Produksi asam butirat tertinggi dihasilkan pada hari ke-24 sebesar 0,2643% v/v.



Gambar 4.18 Pengaruh lama fermentasi terhadap konsentrasi CH_4 selama proses anaerobik pada berbagai mikroorganisme

Gambar 4.18 menunjukkan asam-asam *volatile* (asam asetat, asam propionat, dan asam butirat) yang dihasilkan selama proses anaerobik *digestion* pada KK-KS+EM 15%. Pada KK-KS+EM 15%, produksi asam asetat meningkat dari hari ke-6 hingga hari ke-15, kemudian menurun pada hari ke-18 hingga hari ke-30. Produksi asam asetat tertinggi dihasilkan pada hari ke-3 sebesar 0,2801% v/v. Pada KK-KS+EM 15%, produksi asam propionat meningkat dari hari ke-6 hingga hari ke-15. Produksi asam propionat tertinggi dihasilkan pada hari ke-24 sebesar 0,1601% v/v. Pada KK-KS+EM 15%, produksi asam butirat besarnya fluktuatif dari hari ke-0 hingga hari ke-30. Produksi asam butirat tertinggi dihasilkan pada hari ke-24 sebesar 0,3606% v/v.

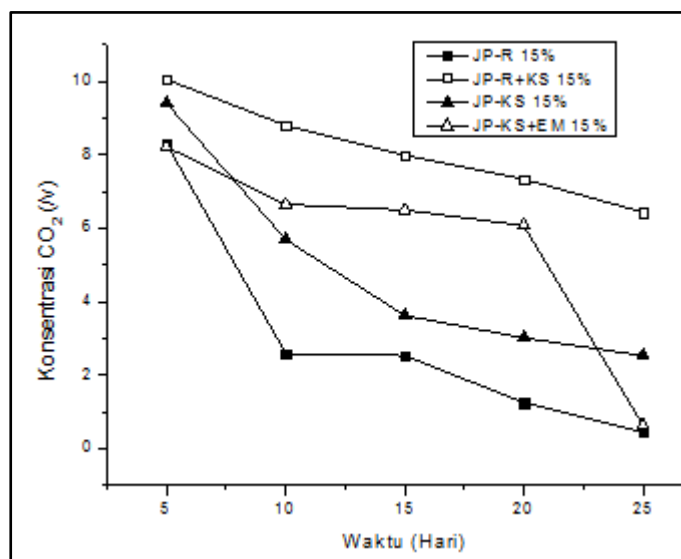


Gambar 4.19 Pengaruh lama fermentasi terhadap total asam asetat selama proses anaerobik pada berbagai mikroorganisme

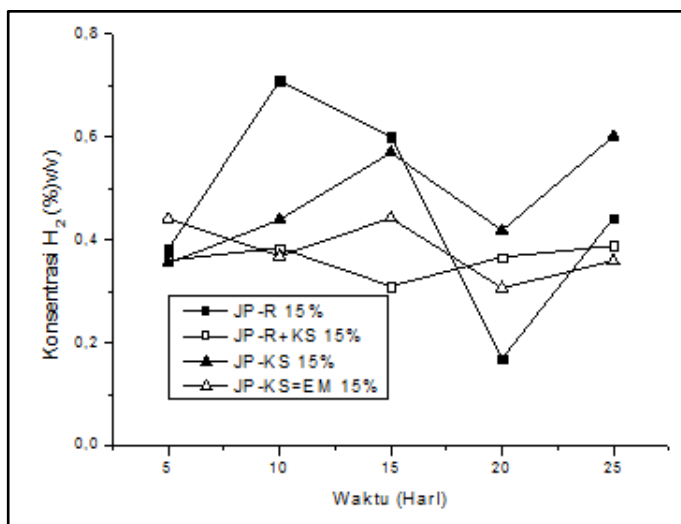
Gambar 4.19 diatas menunjukkan total Asam asetat pada masing-masing variabel. Total Asam asetat diperoleh dari jumlah asam asetat yang terbentuk dan perhitungan konversi dari asam propionat dan asam butirrat yang akan membentuk asam asetat. Dapat dilihat dari gambar 4.16 menunjukkan besarnya konsentrasi asetat pada masing-masing variabel. Besarnya konsentrasi asam yang dihasilkan menunjukkan seberapa banyak produksi metana yang akan dihasilkan dari konversi asam asetat. Pada variabel KK-R 15% konsentrasi asam asetat tertinggi dihasilkan pada hari ke-12 yaitu sebesar 0,5264 %v/v, kemudian pada hari berikutnya hingga hari ke-30 mengalami penurunan dikarenakan sebagian besar asetat dikonversi menjadi metana. Hal ini sesuai dengan hasil analisa metana yang telah dilakukan bahwa produksi metana (CH_4) meningkat setelah hari ke-10 hingga hari ke-30. Produksi metana yang dihasilkan pada hari ke-30 sebesar 42,5 ppm. Pada variabel KK-R+KS 15% konsentrasi asam asetat tertinggi dihasilkan pada hari ke-24 yaitu sebesar 0,3206 %v/v. Setelah hari ke-24, konsentrasi asam asetat mengalami penurunan karena produk asam asetat diubah menjadi metana.. Pada variabel KK-KS konsentrasi asam asetat tertinggi dihasilkan pada hari ke-24 yaitu sebesar 0,5538 %v/v. Kemudian pada hari berikutnya, konsentrasi asam

asetat mengalami penurunan dikarenakan asam asetat yang dihasilkan dikonversi menjadi metana. Produksi metana meningkat cukup signifikan pada hari ke-24 yaitu sebesar 92,98 ppm menjadi 212,21 ppm pada hari ke-30. Pada variabel KK-KS+EM, konsentrasi asam asetat tertinggi dihasilkan pada hari ke-24 yaitu sebesar 0,6186 %v/v, setelah hari ke-24 konsentrasi asam asetat menurun dikarenakan asam asetat telah dikonversi menjadi metana. Hal ini sesuai dengan hasil analisa gas metana bahwa peningkatan produksi metana terjadi pada hari ke-20 hingga hari ke-30 yaitu 258,21 ppm pada hari ke-24 meningkat menjadi 944,77 ppm pada hari ke-30.

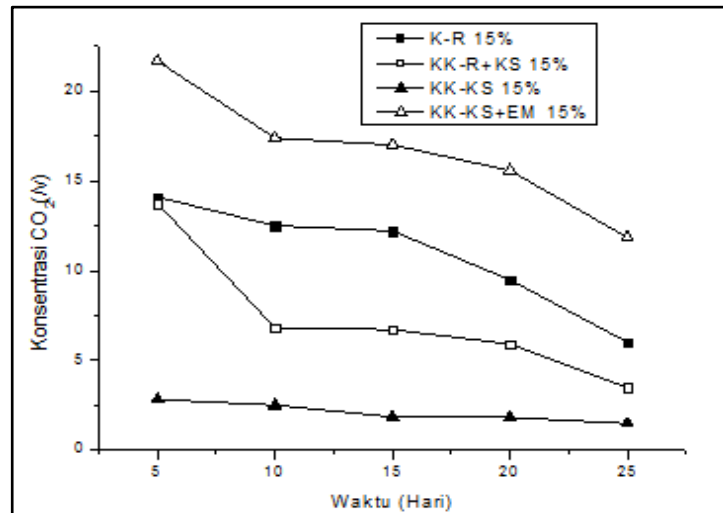
4.5 Analisa H₂ dan CO₂



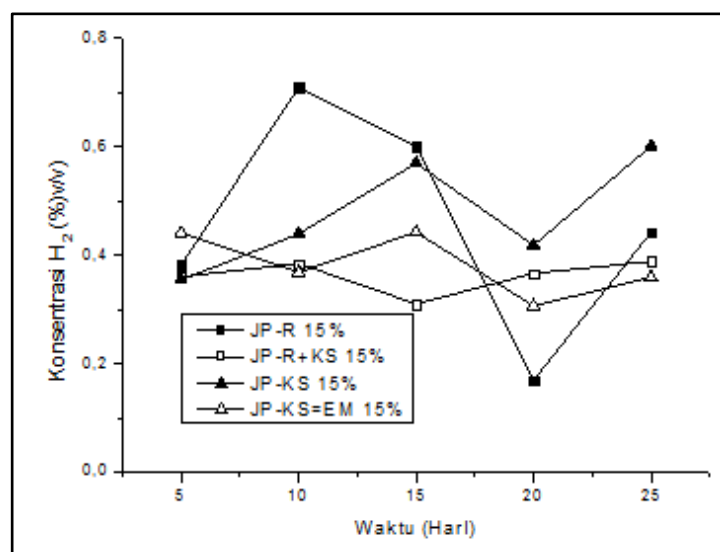
Gambar 4.20 Pengaruh lama fermentasi terhadap konsentrasi CO₂ selama proses anaerobik pada berbagai mikroorganisme



Gambar 4.21 Pengaruh lama fermentasi terhadap konsentrasi H_2 selama proses anaerobik pada berbagai mikroorganisme



Gambar 4.22 Pengaruh lama fermentasi terhadap konsentrasi CH_4 selama proses anaerobik pada berbagai mikroorganisme



Gambar 4.23 Pengaruh lama fermentasi terhadap konsentrasi H_2 selama proses anaerobik pada berbagai mikroorganisme

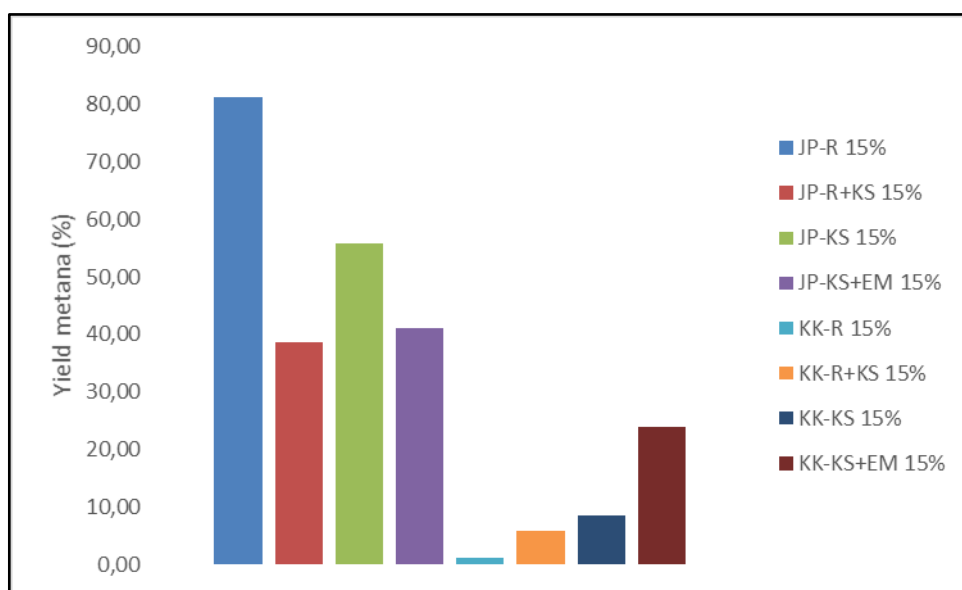
Analisa gas CO_2 dan H_2 dilakukan setiap 5 hari selama proses fermentasi anaerobik. Produksi gas CO_2 selama proses fermentasi mengalami penurunan selama proses fermentasi anaerobik. Menurunnya gas CO_2 karena pada fase metanogenesis gas CO_2 dan H_2 diubah menjadi metana dengan bantuan bakteri *Methanobacterium*, *Methanococcus* (Yadvika, dkk 2004).

Dari gambar 4.22 dan 4.23 menunjukkan kadar gas H_2 cenderung fluktuatif. Hal ini adalah gambaran dari pathway reaksi pada saat terbentuknya gas metana (Yadvika, dkk, 2004, Takeneka, 2008). Hal ini juga menunjukkan bahwa pada hari ke 15 dan hari ke 21 proses asidifikasi dan asidogenesis masih berlangsung, yang juga dipengaruhi sifat reaksi pembentukan gas metana dari CO_2 dan H_2 yang terjadi secara reversibel (Yadvika, dkk, 2004).

4.6 Yield Metana dan Komposisi Biogas

4.6.1 Yield Metana

Yield metana pada masing-masing variabel adalah sebagai berikut :



Gambar 4.24 Perbandingan *yield* metana pada berbagai mikroorganisme dengan substrat jerami padi dan kulit kopi

Yield metana tertinggi dihasilkan variabel JP-R 15% sebesar 81,11% sementara untuk variabel lainnya menghasilkan *yield* metana sebesar 38,64% untuk JP-R-KS 15%, JP-KS 15% sebesar 55,75%, JP-KS+EM 15% sebesar 41,08%, KK-R 15% sebesar 1,13%, KK-R+KS 15% sebesar 6%, KK-KS 15% sebesar 8,51%, dan KK-KS+EM 23,89%.

4.6.2 Komposisi Biogas

Berikut komposisi biogas (CH_4 , CO_2 , dan H_2) pada masing-masing variabel jerami padi dan kulit kopi

Tabel 4.3 Komposisi Biogas pada jerami padi

Komposisi Gas	JP-R 15%	JP-R+KS 15%	JP-KS 15%	JP-KS+EM 15%
CH_4	47,97%	23,34%	30,28%	24,78%
CO_2	7%	10,06%	9,41%	8,7%
H_2	0,44%	0,39%	0,39%	0,36%

Komposisi CH_4 paling tinggi adalah JP-R 15% sebesar 47,97% dengan impuritis (CO_2) sebesar 7%. Kemurnian metana (CH_4) dari produk biogas menjadi penting karena mempengaruhi nilai kalor yang dihasilkan. CO_2 tertinggi dihasilkan pada JP-R+KS 15% sebesar 10,06%. Keberadaan CO_2 dalam biogas

tidak diinginkan , hal ini dikarenakan semakin tinggi kadar CO₂ dalam CH₄ , maka akan menurunkan nilai kalor CH₄ yang ditunjukkan warna merah pada api yang dihasilkan (Burke (2001)).

Tabel 4.4 Komposisi Biogas pada jerami kulit kopi

Komposisi Gas	KK-R 15%	KK-R+KS 15%	KK-KS 15%	KK-KS+EM 15%
CH ₄	0,084 %	2,23%	12,35%	19,64%
CO ₂	14,11%	13,75%	2,82%	21,68%
H ₂	0,59%	0,36%	0,32%	0,35%

Komposisi CH₄ paling tinggi adalah KK-KS+EM 15% sebesar 19,64% dengan impurits (CO₂) sebesar 21,68% yang merupakan komposisi CO₂ tertinggi pada variabel dengan substrat kulit kopi.

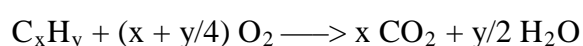
4.7 Heating Value dan Uji Nyala

4.7.1 Heating Value (HV)

Entalpi pembakaran ini dapat dinyatakan sebagai Higher Heating Value (HHV) atau Lower Heating Value (LHV). HHV diperoleh ketika seluruh air hasil pembakaran dalam wujud cair sedangkan LHV diperoleh ketika seluruh air hasil pembakaran dalam bentuk uap.

Nilai kalori merupakan nilai panas yang dihasilkan dari pembakaran sempurna suatu zat pada suhu tertentu.

Reaksi pembakaran sempurna hydrocarbon seperti ini:



Sesuai definisinya, panas pembakaran dihitung seolah-olah reaktan dan hasil reaksi memiliki suhu yang sama. Biasanya kondisi standar yang dipakai untuk perhitungan nilai kalori adalah 25 °C dan 1 atm. Seperti kita tahu pada 25 °C dan 1 atm H₂O memiliki fase liquid, maka perhitungan HHV menganggap H₂O hasil pembakaran diembunkan menjadi fase liquid, sehingga selain panas didapat dari pembakaran, diperoleh pula energi dari panas pengembunan H₂O. Kalau perhitungan LHV itu menganggap bahwa H₂O tetap pada fase gas pada 25 °C.

Jadi selisih antara HHV dan LHV adalah panas pengembunan H₂O pada suhu dan tekanan standar (Archie, 1991).

Adapun HV pada masing-masing variabel dapat dilihat pada tabel berikut

Tabel 4.5 Heating Value pada jerami padi

Heating Value(KJ/Kg)	JP-R 15%	JP-R+KS 15%	JP-KS 15%	JP-KS+EM 15%
HHV	19210	8265	12250	9653

Tabel 4.6 Heating Value pada jerami kulit kopi

Heating Value (KJ/Kg)	KK-R 15%	KK-R+KS 15%	KK-KS 15%	KK-KS+EM 15%
HHV	86,63	750,3	4165	6834

4.7.2 Uji Nyala





JP- R+KS 15% (CH₄ 23,34%, CO₂ 10,05%) JP-KS+EM 15 (CH₄ 24,78%, CO₂ 8,7%)
 KK-KS 15% (CH₄ 12,35%, CO₂ 2,82%) KK-KS+EM 15%(CH₄ 19,64%, CO₂ 21,68%)

Gambar 4.25 Uji Nyala pada beberapa variabel jerami padi dan kulit kopi

Selain dilakukan analisa uji kuantitatif, pada penelitian ini juga dilakukan uji nyala untuk mengetahui kualitas biogas yang dihasilkan pada masing-masing



variabel yang dilakukan. Uji nyala hanya dilakukan pada beberapa variabel yaitu : JP-KS+EM 15%, JP-R+KS 15%, KK-KS 15%, dan KK-KS+EM 15%. Pada variabel JP-KS+EM 15% dan KK-KS 15% memberikan uji nyala memberikan warna biru menandakan kualitas biogas baik, sedangkan pada variabel dan JP-R+KS 15% dan KK-KS+EM 15% memberikan uji nyal berwarna merah , menandakan tingginya pengotor dalam biogas yaitu CO₂. Hal ini diperkuat dengan analisa gas CO₂ pada variabel JP-R+KS 15% dan KK-KS+EM 15% lebih tinggi dibandingkan variabel JP-KS+EM 15% dan KK-KS 15% yaitu sebesar 10,06% dan 21,68%.

Berikut akan dibahas mengenai hasil penelitian proses absorpsi karbon dioksida (CO_2) dalam larutan *pottasium carbonate* (K_2CO_3) 30% berpromotor *diethanolamine* (DEA) 0,3% menggunakan *packed coulumn* dengan variabel suhu 313 K, 333 K, dan 353 K pada tekanan 1 atmosfer. Campuran gas yang digunakan terdiri dari 40% metana (CH_4), 30% karbon dioksida (CO_2), dan 30% Nitrogen (N_2). Komposisi gas ini diambil berdasarkan hasil biogas yang telah dihasilkan.

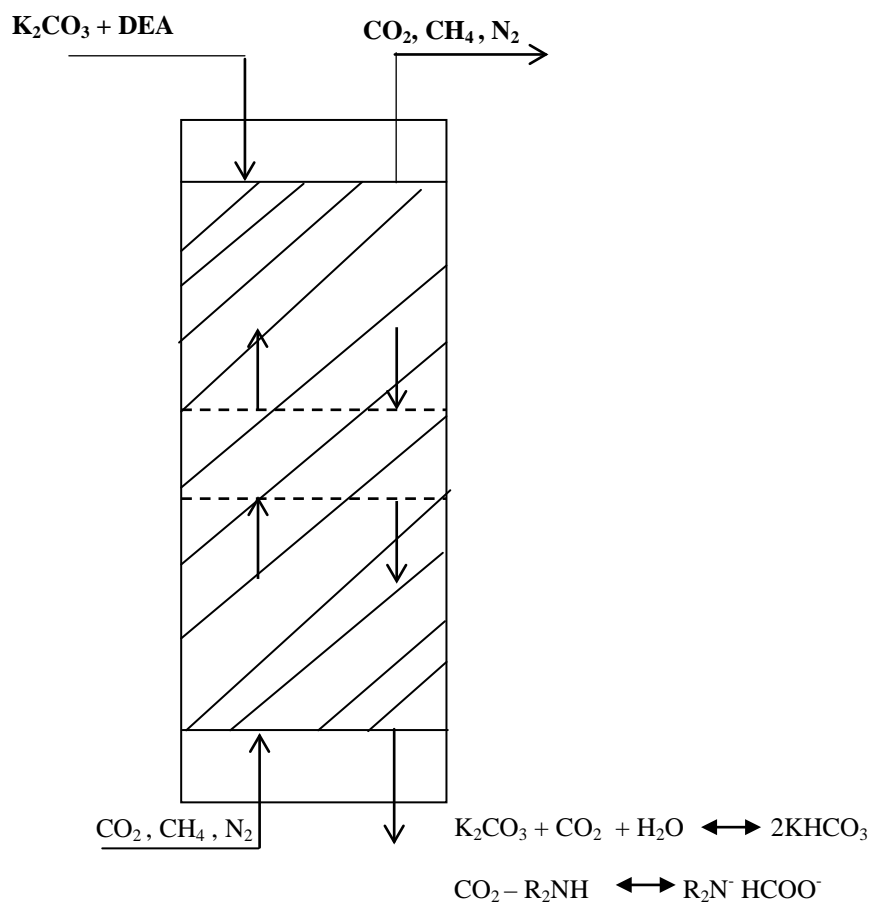
4.8 Pengaruh Temperatur Liquid

Berdasarkan hasil analisa awal Kromatografi Gas di Laboratorium Teknologi Biokimia didapatkan komposisi metana (CH_4), karbon dioksida (CO_2), dan nitrogen (N_2) sebagai berikut

Tabel 4.7. Analisa Biogas Awal

Komponen	Konsentrasi (ppm)
CH_4	174570
CO_2	230810
N_2	594620

Sampel biogas diumpankan ke dalam *packed column absorber* untuk dikontakkan dengan larutan penyerap (absorber) berupa larutan kalium karbonat (K_2CO_3) dengan promotor DEA secara countercurrent. Variasi larutan K_2CO_3 adalah variasi suhu liquid yaitu 313 K, 333 K, dan 353 K.

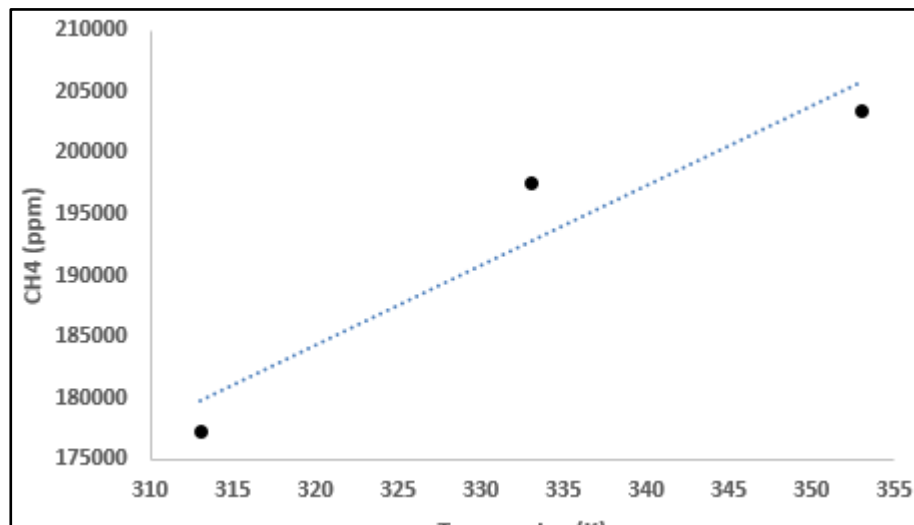


Gambar 4.26 Skema Absorpsi di dalam packed column

Berdasarkan hasil analisa metana dengan metode gas kromatografi (GC) di Laboratorium Teknologi Biokimia ITS didapatkan data sebagai berikut.

Tabel 4.8 Hasil Pengujian Kandungan Metana dalam Biogas Setelah Proses Absorpsi pada Berbagai Suhu Liquid

	Temperatur liquid	Kadar metana (ppm)	Δ Kadar metana (ppm)
Sebelum pemisahan	-	174570	
Absorber K_2CO_3 dan DEA	313 K	177310	2740
	333 K	197590	23020
	353 K	203450	28880



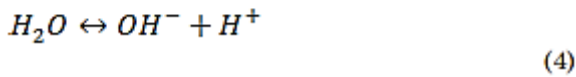
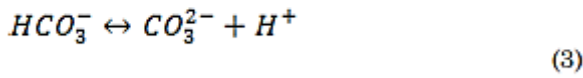
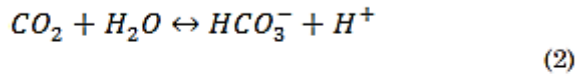
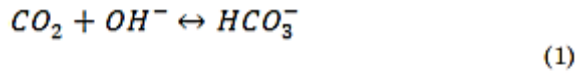
Gambar 4.27 Pengaruh temperatur liquid terhadap kenaikan CH₄ (ppm)

Pada eksperimen ini dilakukan analisa gas CO₂ pada fase gas dan fase liquid. Analisa gas CO₂ fase gas dilakukan dengan gas kromatografi (GC), sedangkan analisa fase liquid dengan metode ORSAT. Hasil analisa CO₂ pada penelitian ini diambil dari hasil pengujian CO₂ dengan metode ORSAT dikarenakan pada analisa CO₂ dengan gas kromatografi (GC) konsentrasi CO₂ tidak terdapat dalam hasil pengujian dengan gas kromatografi (GC). Analisa CO₂ dengan fase liquid dilakukan dengan metode ORSAT. Prinsip alat ORSAT komponen gas secara bergantian melalui penyerap yang hanya dapat menyerap komponen gas tertentu. Untuk gas CO₂, penyerap yang digunakan adalah kalium hidroksida (KOH).

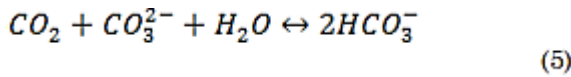
Tabel 4.9 Hasil Pengujian Kandungan CO₂ dalam Biogas pada Berbagai Suhu Liquid dengan Metode Orsat

	Temperatur	Kadar CO ₂ terserap (ppm)	Kadar CO ₂ keluar (ppm)
Sebelum pemisahan Absorber	-	230810	
K ₂ CO ₃ dan DEA	313 K	230048	762
	333 K	230302	508
	353 K	230480	330

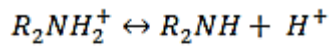
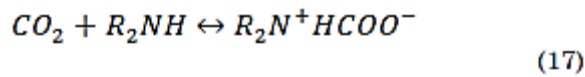
Reaksi Reaksi yang berlangsung CO₂ di dalam larutan *pottasium carbonat* dan *bicarbonate*



Secara stoikiometri dapat ditunjukkan pada reaksi berikut

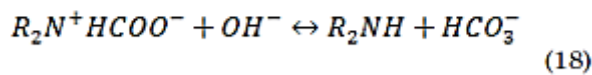


Reaksi CO₂ dengan DEA (*diethanolamine*)



$$K = \frac{C_{R_2NH} C_{H^+}}{C_{R_2NH_2^+}} =$$

$$\exp\left(\frac{-3071.15}{T} + 6.776904 \ln T - 48.7594\right)$$



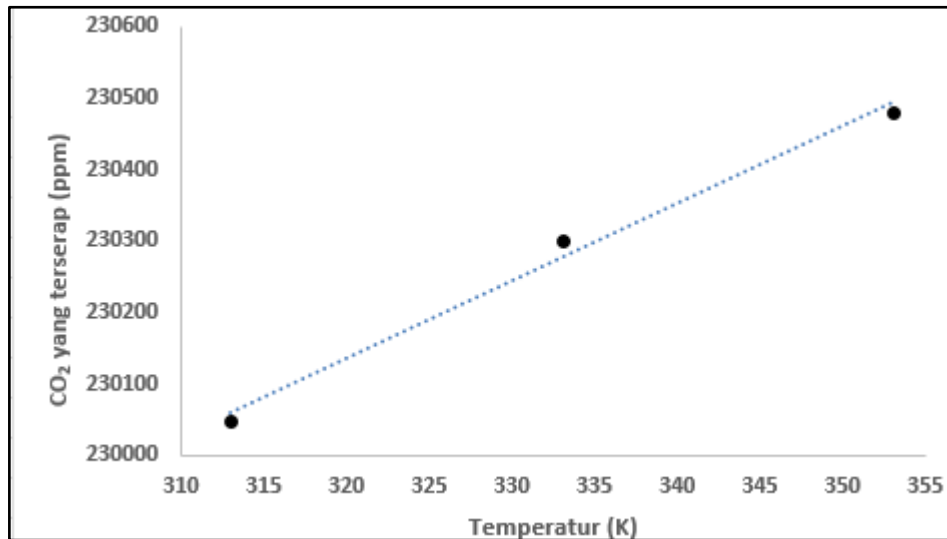
$$K = \frac{C_{R_2NH} C_{HCO_3^-}}{C_{R_2NHCOO^-} C_{OH^-}} =$$

$$\exp\left(-\frac{17067.2}{T} - 66.8007 \ln T + 439.709\right)$$

(Ali Altway, dkk 2015)

Pada Gambar 4.28 menunjukkan proses absorpsi karbon dioksida (CO₂) dalam larutan *pottasium carbonate* (K₂CO₃) berpromotor *diethanolamine* (DEA) berpengaruh terhadap kenaikan temperatur. Dalam proses absorpsi, peningkatan temperatur akan berpengaruh terhadap laju reaksi K₂CO₃, laju reaksi DEA, faktor

kelarutan gas, dan diffusifitas gas serta diffusifitas liquid. Semakin tinggi temperatur liquid masuk, maka laju reaksi K_2CO_3 dan DEA semakin meningkat. Sehingga dapat meningkatkan jumlah gas CO_2 yang bereaksi dengan solven yang berakibat meningkatnya gas CO_2 yang terserap.



Gambar 4.28 Pengaruh temperatur liquid terhadap CO_2 yang terserap (ppm)

Hasil ini berkorelasi positif dengan hasil kajian literatur yang dilakukan oleh Wen Xu, dkk (2009) yang menyatakan konstanta laju reaksi dari reaksi DEA dengan gas CO_2 sebagai fungsi temperature dalam persamaan sebagai berikut.

$$k_{DEA} 5,65 \times 10^{11} e^{-5284,4/T}$$

Dan konstanta laju reaksi dari reaksi absorpsi CO_2 dengan larutan K_2CO_3 juga berkorelasi positif dengan hasil kajian literatur yang dilakukan oleh Thee dkk (2012) dalam persamaan sebagai berikut.

$$k_{OH} 2,53 \times 10^{11} e^{-4311/T}$$

Dari persamaan diatas bisa kita simpulkan bahwa trend dari kenaikan temperatur dapat meningkatkan nilai konstanta laju reaksi, sehingga laju reaksi meningkat. Peningkatan temperatur juga berpengaruh terhadap faktor kelarutan gas dalam proses absorpsi tersebut. Berdasarkan hukum *Henry* dengan model empiris dari Schumpe (1996), dengan peningkatan suhu kelarutan data kelarutan gas dalam larutan karbonat akan cenderung berkurang. Apabila kelarutan gas

berkurang maka laju absorpsi juga akan berkurang dikarenakan gas yang larut berkurang. Berdasarkan Gambar 4.28 dengan adanya peningkatan suhu maka jumlah CO_2 yang terserap relatif meningkat, hal ini menunjukkan bahwa pengaruh laju reaksi lebih besar dibandingkan dengan pengaruh kelarutan gas dalam larutan solven. Selain itu peningkatan temperatur larutan juga mempengaruhi nilai diffusifitas gas dan liquid. Berdasarkan persamaan empiris yang dikembangkan *Taylor* dan *R. Krishna (1993)*, dapat menggunakan persamaan dari *Fuller, dkk. (1966)* yang telah direkomendasikan oleh *Reid, dkk. (1987)* dan *Daubert, (1985)* menunjukkan bahwa pengaruh peningkatan temperatur dapat meningkatkan nilai dari konstanta diffusivitas gas dan diffusivitas liquid. Peningkatan nilai diffusivitas gas ini akan menyebabkan nilai laju perpindahan massa dari fasa gas menuju liquid lebih mudah terjadi sehingga dapat meningkatkan laju absorpsi.

APPENDIKS

A.1 Membuat Larutan NaOH 1 N

Contoh perhitungan pembuatan larutan NaOH 500 ml

$$M = \frac{\text{massa}}{Mr} \times \frac{1000}{V \text{ (ml)}}$$

$$1 \text{ N} = \frac{\text{massa}}{40} \times \frac{1000}{500 \text{ ml}}$$

Massa = 20 gram (Massa NaOH yang dibutuhkan untuk membuat larutan NaOH 1 N sebanyak 500 ml)

A.2 Membuat Larutan H₂SO₄ 1 N

Contoh perhitungan pembuatan larutan H₂SO₄ 500 ml

$$N = (10\% \times \% \text{ H}_2\text{SO}_4 \times \text{berat jenis H}_2\text{SO}_4) \times (\text{Valensi asam/BM})$$

$$= (10\% \times 98\% \times 1,84) \times \left(\frac{2}{98,08}\right)$$

$$= 37 \text{ N}$$

$$V_1 N_1 = V_2 N_2$$

$$V_1 \times 37 \text{ N} = 500 \text{ ml} \times 1 \text{ N}$$

$$V_2 = 13,6 \text{ ml}$$

Dimana V_1 = Volume H₂SO₄ 98%

N_1 = konsentrasi H₂SO₄ hasil perhitungan

V_2 = Volume aquadest yang ditambahkan

N_2 = konsentrasi H₂SO₄ yang diinginkan

A.3 Membuat Larutan H₂SO₄ 72%

Contoh perhitungan

$$\text{Massa larutan asam pekat} = V \times \rho$$

$$= 10 \text{ ml} \times 1,84 \text{ g/ml}$$

$$= 18,4 \text{ gram}$$

$$\text{Massa H}_2\text{SO}_4 = \text{massa larutan} \times \text{massa konsentrasi H}_2\text{SO}_4$$

$$= 18,4 \text{ gr} \times 98\%$$

$$= 18,032 \text{ gr}$$

$$\text{Massa air} = \text{massa larutan} - \text{massa H}_2\text{SO}_4$$

$$= 18,4 - 18,032$$

$$= 0,368 \text{ gr}$$

$$72\% = \frac{m \text{ H}_2\text{SO}_4}{(m \text{ H}_2\text{SO}_4 + m \text{ air} + \text{air yang dibutuhkan})}$$

$$72\% = \frac{18,032}{(18,032 + 0,368 = x)}$$

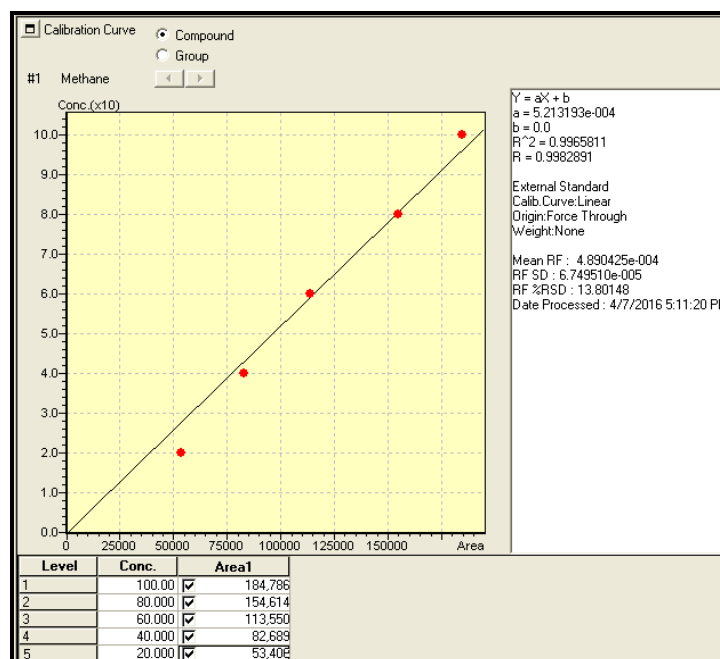
$$x = 6,64 \text{ ml}$$

Dimana ; x = massa air yang ditambahkan

A.4 Membuat Kurva Standar Gas Metana

Tabel A.1 Data Pembuatan Kurva Kalibrasi Gas Metana

No Run	100	80	60	40	20
1	197259,4	154614,5	113550	74866	66799
2	186545,8	148119,1	97843	94723	81751
3	207206,6	143659,5	136313	82689	66131
4	184785,6	156937,6	124323	88788	66616
5	180013,7	142421	130102	75396	53406
6	194762,6	143056	94743	91592	70288
Average	191762,3	148134,6	116145,7	84675,67	67498,5

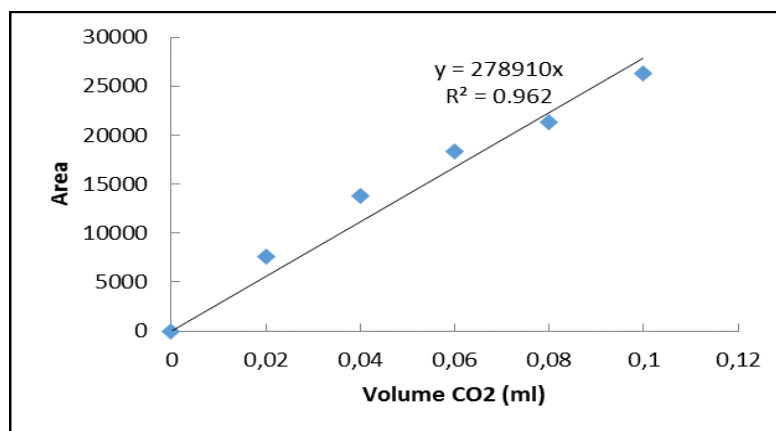


Gambar A.1 Kurva Standar Gas Metana

A.5 Membuat Kurva Standar Gas CO₂

Tabel A.2 Data Pembuatan Kurva Kalibrasi Gas CO₂

Volume	Area		
ml CO ₂	Area 1	Area 2	Rata2
0	0	0	0
0,02	7662,8	7610,2	7636,5
0,04	13405,9	14142	13773,95
0,06	18004,4	18672,7	18338,55
0,08	20977,8	21677,5	21327,65
0,1	25344,1	27174,4	26259,25

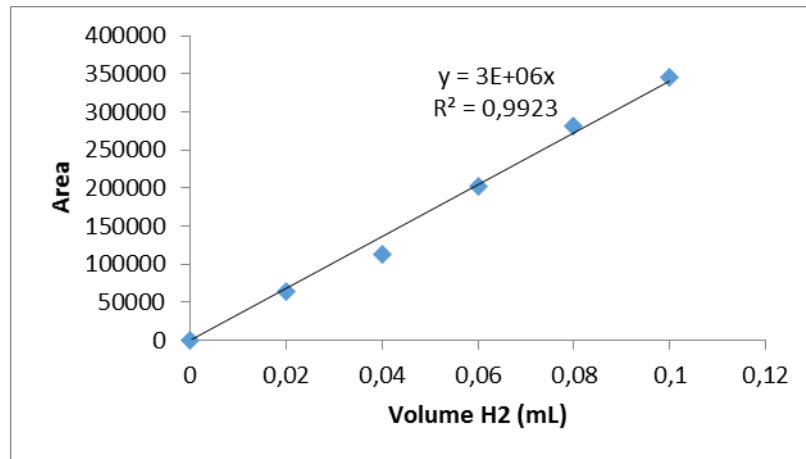


Gambar A.2 Kurva Standar Gas CO₂

A.6 Membuat Kurva Standar Gas H₂

Tabel A.3 Data Pembuatan Kurva Kalibrasi Gas H₂

Volume	Area			
mL H ₂	Area 1	Area 2	Area3	Rata2
0				0
0,02	66.389,9	61.199,7	-	63.794,8
0,04	113.710,7	111.782,8	-	112.746,8
0,06	185.959,0	197.986,2	223.035,9	202.327,0
0,08	240.479,2	293.939,7	309.247,4	281.222,1
0,1	358.154,7	328.613,6	348.114,1	344.960,8



Gambar A.3 Kurva Standar Gas H₂

A.7 Total solid (TS) dan Volatile solid (VS) dalam reactor

Perhitungan TS dan VS

$$\text{Total Solid} = a \times (1000 / V)$$

Contoh perhitungan :

$$\begin{aligned} \text{Total Solid} &= 0,5546 \times (1000/10) \\ &= 55,46 \text{ g/l} \end{aligned}$$

$$\text{Volatile Solid} = \text{TS} - \text{Ash}$$

$$\text{Ash (g/l)} = a \times (1000/V)$$

a = perbedaan berat dari cawan penguap setelah dipanaskan pada suhu 700°C dengan berat cawan kosong

V = volume sampel

Contoh perhitungan :

$$\begin{aligned} \text{Ash} &= 0,324 \times (1000/10) \\ &= 32,4 \text{ g/l} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{VS} &= \text{TS} - \text{Ash} \\ &= 55,46 \text{ g/l} - 32,4 \text{ g/l} \\ &= 23,06 \text{ g/l} \end{aligned}$$

Tabel A.4 Perubahan TS selama proses anaerobik pada jerami padi (g/l)

Hari	JP-R 15%	JP-R+KS 15%	JP-KS 15%	JP-KS+EM 15%
0	21,76	18,8	21,92	20,59
3	21,33	18,05	21,31	18,54
6	21,31	15,72	20,2	17,05
9	20,97	15,39	20,14	16,5
12	19,48	14,72	20,02	16,37
15	17,3	14,31	19,33	16,19
18	16,15	14,21	18,5	15,18
21	16,01	14,05	18,3	15,13
24	15,67	13,97	18,25	15,02
27	15,56	13,92	18,01	14,9
30	15,43	13,86	17,89	14,84

Tabel A.5 Perubahan VS selama proses anaerobik pada jerami padi (g/l)

Hari	JP-R 15%	JP-R+KS 15%	JP-KS 15%	JP-KS+EM 15%
0	16,14	14,3	16,59	18,03
3	15,95	14,29	15,13	15,7
6	15,13	13,63	14,62	14,13
9	14,88	13,39	14,26	13,9
12	14,11	13,26	14,22	12,01
15	12,98	11,11	14,16	10,99
18	12,19	10,93	14,06	10,96
21	12,04	10,41	14,06	10,76
24	11,75	9,74	13,85	10,55
27	11,65	9,71	13,75	9,89
30	10,99	9,5	13,42	9,76

Tabel A.6 Perubahan TS selama proses anaerobic pada kulit kopi (g/l)

Hari	KK-R 15%	KK-R+KS 15%	KK-KS 15%	KK-KS+EM 15%
0	32,82	34,66	29,55	38,03
3	31,76	33,39	27,21	35,74
6	31,70	31,54	27,16	32,13
9	30,42	31,1	26,23	31,5
12	28,59	29,29	25,81	30,85
15	27,92	27,64	25,6	30,77
18	27,39	24,22	25,31	29,64
21	26,84	23,87	24,96	28,7
24	26,70	23,76	24,8	28,56
27	26,67	23,65	24,71	28,38
30	26,48	23,5	24,59	28,57

Tabel A.7 Perubahan VS selama proses anaerobic pada kulit kopi (g/l)

Hari	KK-R 15%	KK-KS+R 15%	KK-KS 15%	KK-KS+EM 15%
0	29,76	26,68	27,1	31,74
3	29,56	25,17	22,46	29,88
6	25,45	24,54	21,98	24,65
9	23,06	23,14	20,04	23,25
12	20,52	23,09	19,36	22,28
15	20,38	22,94	19,09	22,25
18	20,11	17,59	18,8	18,71
21	19,25	17,31	18,31	16,99
24	18,97	16,72	18,25	16,72
27	18,65	15,87	18,06	16,41
30	18,34	15,35	17,89	16,37

A.8 Chemical Oxygen Demand (COD)

Tabel A.8 Perubahan COD pada jerami padi terhadap lamanya fermentasi anaerobik (mg/L)

Hari	JP-R 15%	JP-R+KS 15%	JP-KS 15%	JP-KS+EM 15%
0	15236,72	21071,84	17614,35	22533,47
3	14869,25	17965,87	17042,40	18453,09
6	14526,63	17904,97	16928,07	17295,96
9	13725,42	17477,17	16699,32	17111,16
12	9836,55	16930,55	15212,34	16808,75
15	9836,55	15834,33	13954,22	16287,63
18	8647,04	14799,01	13039,15	15784,36
21	8189,53	13496,77	11666,64	14981,71
24	7434,63	12856,24	10865,96	14490,83
27	7122,99	12352,98	9836,58	14457,56
30	6977,11	11392,19	6633,97	13398,28

Tabel A.9 Perubahan COD pada kulit kopi terhadap lamanya fermentasi anaerobik (mg/L)

Hari	KK-R 15%	KK-R+KS 15%	KK-KS 15%	KK-KS+EM 15%
0	23081,59	22533,48	42205,81	38774,44
3	22898,88	22411,67	34771,18	25849,63
6	22837,98	22350,77	25620,87	24477,08
9	22777,08	21802,66	24133,94	24477,08
12	22046,27	21559,06	18414,94	23561,98
15	21863,56	21254,55	16241,80	19673,16
18	21741,76	20828,24	14297,32	18758,08
21	21071,85	20158,33	13382,33	16127,37
24	20706,44	19183,91	11094,75	12924,81
27	20219,23	18270,39	11094,00	10445,68
30	16565,15	11510,34	9265,00	7205,81

A.9 Yield Metana

$$\% \text{ Yield Metana} = \frac{\text{Konsentrasi metana yang terbentuk} \times V. \text{ Kerja reaktor} \times 100\%}{\text{Massa substrat (jerami padi/kulit kopi)}}$$

Contoh perhitungan

Yield metana pada JP-KS 15%

$$\begin{aligned} \% \text{ yield metana} &= \frac{68718,3 \text{ mg/l}}{443,765 \text{ gr}} \times 3,6 \text{ l} \times 100\% \\ &= 55,75\% \end{aligned}$$

Yield metana pada KK-KS+EM 15%

$$\begin{aligned} \% \text{ yield metana} &= \frac{31085,4 \text{ mg/l}}{468,5 \text{ gr}} \times 3,6 \text{ l} \times 100\% \\ &= 23,89\% \end{aligned}$$

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

1. Selama waktu fermentasi 30 hari konsentrasi metana tertinggi dihasilkan pada variabel jerami padi dengan penambahan rumen 15% sebesar 127305 ppm. Dapat disimpulkan bahwa penggunaan substrat jerami padi untuk memproduksi biogas lebih baik dibandingkan kulit kopi.
2. Mikroorganisme cairan rumen mempunyai kemampuan lebih baik untuk menghasilkan gas metana dari jerami padi dibandingkan mikroorganisme EM dan kotoran sapi.
3. Konsentrasi CO₂ yang terserap paling tinggi yaitu pada suhu 353 K sebesar 230048 ppm dengan peningkatan kadar CH₄ sebesar 16,54%. Dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi suhu liquid maka CO₂ yang terserap lebih banyak sehingga meningkatkan konsentrasi metana dan akan meningkatkan *heating value* dari biogas.

5.2 Saran

1. Perlu dikembangkan reaktor biogas dengan volume yang lebih besar sehingga proses pemurnian CH₄ dapat dipisahkan secara langsung menggunakan gas hasil proses *anaerobik digestion*
2. Selain variabel suhu liquid, proses absorpsi CO₂ dapat menggunakan variabel flow rate liquid maupun gas, komposisi absorber baik K₂CO₃ atau DEA, dan menggunakan jenis absorber selain K₂CO₃

DAFTAR PUSTAKA

- A.D Burke. "Dairy Waste Anaerobic Digestion Handbook. Environmental Energi Company" : Olympia. (2001).
- Akin, D.E., Benner, R., 1988. Degradation of polysaccharides and lignins by ruminal bacteria and fungi. *Appl. Environ. Microbiol.* 54, 1117-1125.
- Alfa I.M., Dahunsi S.O., O.T. Iorhemen, O.T., Okafor, C.C., Ajayi, S.A., 2014, "Comparative Evaluation of Biogas Production from Poultry Droppings, Cow Dung and Lemon Grass", *Bioresource Technology*, Vol. 157, Hal. 270-277
- Altway.A, Perpindahan Massa disertai reaksi kimia, Bee Marketer Institute, Jakarta,2008.
- Attar, Y., Mhetre, S.T., Shawale, M.D., 1998, "Biogas Productio Enhancement by Cellulotic Strains of Actinomycetes". *Biogas Forum I* Vol. 72. Hal. 11-15.
- Aubart, C., Farinet, J.L., 1983, "Anaerobic Digestion of Pig and Cattle Manure in Large-Scale Digesters and Power Production From Biogas". *Symp. Pap. Energy Biomass Wastes VII*, 741-766.
- Baba, Y., Tanabe, T., Shirai, N., Watanabe, T., Honda, Y., 2011, "Pretreatment of Japanese Cedar Wood by White Rot Fungi and Ethanolysis for Bioethanol Production", *Biomass Bioenergy*, Vol. 35. Hal. 320-324.
- Bailey, J.E., Ollis D.F., 1986, "Biochemical Engineering Fundamentals", 2nd Ed, Mc Graw-Hill International, Singapore.
- Baba, Y., Tada, C., Fukuda, Y., Nakai, Y., 2013, "Improvement of Methane Production from Waste Paper by Pretreatment of Rumen Fluid", *Bioresource Technology* , Vol. 128, Hal. 94-99.
- Bardiya, N., Gaur, A.C., 1997, "Effects of Carbon and Nitrogen Ratio on Rice Straw Biomethanation", *J. Rural Energy*, Vol. 1 (1-4), Hal. 1-16.
- Baserja, U.,1984, "Biogas Production from Cow Dung : Influence of time and Fresh Liquid Manure", *Swiss-Biotech.* Vol 2 Hal 19-24.

- Brand, D., Pandey, A., Roussos, S., Soccol CR., 2000, "Biological Detoxification of Coffe Husk by Filamentous Fungi Using A Solid State Fermentation Systems", *Enzyme Microbiology Technology*, Vol. 26, Hal. 127-130.
- Bobleter O. 'Hydrothermal Degradation and Fractionation of Saccharides and Polysaccharides" *Polysaccharides :Strctural Diversity and Functional Versatility*, Marcel Dekker, Inc., New York, USA. 2005.
- Budiman, Haryanto, 2010. *Prospek Tinggi Bertanam Kopi*. Yogyakarta: Pustaka Baru Press.
- Bullin, J.A., Polasek, J.C. Donnelly, S.T., *The Use of MDEA and Mixtures of Amines for Bulk CO2 removal*, Bryan Research Engineering, 1990.
- Chynoweth, D.P., Haley, P., Owens, J., Teixeira, A., Townsend, T., Xu, Q., Choi, H.L., 2003. Anaerobic composting for recovery of nutrients, compost, and energy from solid waste during space missions. In: Pullammanappallil, P., McComb, A., Diaz, L.F., Bidlingmaier, W. (Eds.), *Proceedings of the Fourth International Conference of ORBIT Association on Biological Processing of Organics*. ORBIT, Perth, Australia, pp. 126–135.
- Colberg. P.J. 2001. *Microbial Degradation of Lignin-derivat Compound Under Anaerobic Conditions*. Stanford University Publ. USA.
- Corro, G., Panigua, L., Pal, U., Banuelos, F., Rosas, M., 2013, "Generation of Biogas from Coffe Pulp and Cow-Dung Co-Digestion: Infrared studies of postcombustio emission", *Energy Conversion and Management*, Vol. 74, hal. 471-481.
- Chynoweth, D.P., Haley, P., Owens, J., Teixeira, A., Townsend, T., Xu, Q., Choi, H.I., 2003, Anaerobic Composting for Recovery of Nutrients, Compost, and Energy from Solid Waste During Space Mission, In: Pullammanappallil, P., Mc Comb. A. Diaz, L.F., Bidlingmaier, W. (eds), *Proceedings of The Fourth International Conference of ORBIT Association of Biological Processing of Organics*, ORBIT, Perth, Australia, Hal. 126-135.
- Cullinane. J.T, Thermodynamics and kinetics of aqueous piperazine with potassium carbonate for carbon dioxide absorption, Dissertation, University of Texas, Austin (2005).
- Dangaggo, S.M., Aliya, M., Atiku, A.T., 1996, "The Effect of Seeding with Bacteria on Biogas Production Rate", *Renew. Energy-An Int. J.*, Vol. 9 (1-4), Hal. 1045 1048.

- Datta, R., 1981, "Acidogenic Fermentation of Lignoselulose", Biotechnology and Bioengineering.
- Dewi, K.H., 2002, "Hidrolisis Limbah Hasil Pertanian Secara Enzimatik", *Akta Agrosia*, Vol. 5 Hal. 67-71.
- Deublein D., Steinhauser A., 2008, "Biogas from Waste and Renewable Sources: An Introduction", *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinheim.
- Desai, C.K., Madamwar, D., 1994, "Anaerobic Digestion of A Mixture of Cheese Whey, Poultry Waste and Cattle Dung: A Study of The Uses of Adsorbents to Improve Digester Performance", *Environ. Pollut.*, Vol. 86 (3) Hal. 337-340.
- Dowd, S.E., Callaway, T.R., Wolcott, R.D., Sun, Y., McKeehan, T., Hagevoort, R.G., Edrington, T.S., 2008, "Evaluation of The Bacterial Diversity in The Feces of Cattle Using 16S rDNA Bacterial Tag-Encoded FLX Amplicon Pyrosequencing (b TEFAP)", *BMC Microbiology*, BioMed Central Ltd.
- Eddy & Metcalf , 2003, *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. Edisi IV. Mc Graw Hill Inc. New York.
- Fan I, Soccol AT, Pandey A, Soccol CR. Cultivation of pleurotus mushroom on Brazilian coffee husk and its effect on caffeine and tannin acid. *Micol Aplicada Int* 2003;15:15-2.
- Fantozzi, F., Buratti, C., 2009, "Biogas Production from Different Substrat in Experimental Continous Stirred Tank Reactor Anaerobic Digester", *Bioresources Technology*, Vol. 100, Hal 5783-5789.
- Fengel, D., Wegener G., 1985, *Kayu: Kimia, Ultrastruktur, Reaksi-Reaksi*, Gadjah Mada University Press, Indonesian Edition, 124-149.
- Fessenden, R.J., Fessenden, J.S., 1986, "Organic Chemistry", University of Montana, Brooks/Cole Publishing Company, Pacific Grove, California, 3rd.
- Fox, M., Noiike, T., 2004, "Wet Oxidation Pretreatment For The Increase in Anaerobic Biodegradability of Newspaper Waste", *Bioresource Technology*, Vol. 91, Hal. 273-281.
- Garrote, G., Dominguez, H., Parajo, J.C., 2002. "Autohydrolysis of corncob: study of non-isothermal operation for xylooligosaccharide production". *J. Food Eng.* 52, 211–218.

- Grabber, J.H., 2005. How do lignin composition, structure, and cross-linking affect degradability? A review of cell wall model studies. *Crop Sci.* 45, 820–831.
- Grande, C.A; Rodrigues, A.E (2007). Biogas to Fuel by Vacuum Pressure Swing Adsorption I. Behaviour of Equilibrium and Kinetic Based Adsorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 46, No. 13, (May 2007), pp 4595-4605, ISSN 0888-5885.
- Harasimowicz, M., P. Orluk., G. Zakrzewska-Trznadel and A.G. Chmielewski., 2007, "Application of Polyimide Membranes for Biogas Purification and Enrichment", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 144, pp. 698 – 702.
- H.E. Benson, J.H. Field, W.P. Haynes. 1956. "Improved Process for CO₂-Absorption uses hot Carbonate Solutions", *Chem. Eng. Prog.* 52(10), 433-438.
- H.J. Gijzen , P.J.L. derikx, G.D. Vogels, Application of rumen microorganisms for a high rate anaerobic digestions of papermill sludge, *Biol. Wastes* 32 (1990) 169-179.
- Higa, T., Parr, J.F., 1994, "Beneficial and Effective Microorganisms for a Sustainable Agriculture and Enviroment, INFRC (Intentional Nature Farming Research Center), Atami, Japan.
- Horiuchi, J.-I., Shimizu, T., Tada, K., Kanno, T., Kobayashi, M., 2002. Selective production of organic acids in anaerobic acid reactor by pH control. *Bioresour. Technol.* 82, 209–213.
- Hungate, R.E., 1966, "The Rumen and Its Microbes", Academic Press, New York and London.
- Hu Z.H., Yu H.Q., 2006, "Anaerobic Digestion of Cattail by Rumen Cultures", *Waste Management*, Vol 26. Hal. 1222-1228.
- Hu C., Qi Y., 2013, "Long-Term Effective Microorganisms Application Promote Growth and Increase Yields and Nutrition of Wheat in China", *European Journal of Agronomy*, Vol . 46 Hal. 63-67.
- Imamkhasani, S. 1998. *Lembar Data Keselamatan Bahan Vol. 1*. Puslitbang Kimia Terapan, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia.
- Jain, S.R., Mattiason, B., 1998, "Acclimatization of Methanogenic Consortia for Low pH Biomethanation Process", *Biotech. Lett.* Vol. 20 (8), Hal. 771-775.

- Jayachandra C, Venugopal KA, Appaiah A. Utilization of phototoxic agrowaste. Coffe cherry husk through pretreatment by ascomycetes fungi *Mycotypha* for biomethanation. *Energy Sustain Develop* 2011; 15:104-8.
- Jin, S., Chen, H., 2006. Superfine Grinding of Steam Exploded Rice Straw and Its Enzymatic Hydrolysis, *Biochem Eng, J*, 30, 225-230.
- Jin, W., Xu, X., Gao, Y, Yang, F, Wang G., 2014, “Anaerobic Fermentation of Biogas Liquid Pretreated Maize Straw by Rumen Microorganism in Vitro, Vol. 153, Hal. 8-14.
- Kanwar, S.S., Guleri, R.L., 1995, “Effect of Recycling of Digested Slurry on Biogas Production”, *Biogas Forum IV*, Vol. 59, Hal. 12-13.
- Kalia, A.K., Kanwar, S.S., 1989, “Anaerobic Fermentation of *Ageratum* for Biogas Production”, *Biol. Wastes*. Vol 32, Hal. 155-158.
- Kanal Satu, 2014, “RPH :80 % Sapi Potong Adalah Betina”, www.kanalsatu.com.
- Kapdi, S.S, V.K. Vijay, S.K. Rajesh and R.Prasad. 2005. “Biogas Scrubbing, Compression and Storage: Perspective and Prospectus in Indian Context”. *Renewable Energy*, vol. 30, 1196 – 1199.
- Kotsyurbenko, O.R., Nozhevnikova, A.N., Kalyuzhnyy, S.V., Zavarzin, G.A., 1993, “Metanogenic Digestion of Cattle Manure at Low Temperature”, *Mikrobiologiya* Vol. 62 (4), Hal. 761-771.
- Kivaisi, A.K., Eliapenda, S., 1994, “Application of Rumen Microorganisms for Enhanced Anaerobic Degradation of Bagasse and Maize Bran”, *Biomass and Bioenergy*, Vol 8. (1), Hal. 45-50.
- Kriebel, M., *Ullmann's Encyclopedia of Industry Chemical*, Gas Production, Weinheim, Germany, 1989.
- Kumoro, Cahyo, A., dan Hadiyanto, 2004, *Absorpsi Karbondioksida Dengan Larutan Soda Api Dalam Kolom Unggun Tetap*. Forum Teknik, Jilid 24.
- Laureano-Perez, L., Teymouri, F., Alizadeh, H., Dale, B.E., 2005. Understanding factors that limit enzymatic hydrolysis of biomass. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 1081–1099.

- Lin, Y., Wang, D. Wu, S., Wang, C., 2009, "Alkali Pretreatment Enhances Biogas Production in Anaerobic Digestion of Pulp and Paper Sludge", *J. Hazard. Mater.*, Vol. 170, Hal. 366-373.
- Lee, J.M., 1992, "Biochemical Engineering", Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 83-94.
- Maddox, R. dan Morgan, D.J., *Gas Conditioning and Sulfur Recovery*, Amine based Processess and Amine Process Calculations, 4th edition. 1998.
- Makarim. (2007). *Jerami Padi : Pengelolaan dan Pemanfaatan*. Bogor: Pusat Penelitian dan Pengembangan Tanaman Pangan.
- Maiorella, B.I., 1983. Ethanol industrial chemicals. *Biochem. Fuels*, 861–914.
- Malik, R. K., Singh, R., Tauro, P., 1987, "Effect of Inorganic Supplementation on Biogas Production", *Biol. Wastes*, Vol. 21 (2). Hal. 139 – 142.
- Maurya, R.K., Singh, L., Sairam, M., Alam, S.I., 1994, "Production of Biogas from Night Soil: Effect of Temperature and Volatile Solids, *Indian J. Microbiol.*, Vol. 34 (3), Hal. 223-228.
- Merlin Christy, P., Gopinath, L.R., Divya, D. 2014. A review on anerobic decomposition and enhancement of biogas production through enzymes and microorganism. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 34, 167-173.
- Mital, K., 1996, "Biogas Systems-Principles and Applications", New Age International (P) Ltd.
- Mohanrao, G.J., 1974, Scientific Aspects of Cow Dung Digestion", *Khadi Gramodyog*, Vol. 29 (7), Hal. 340-347.
- Mosier, N.C.W., Dale, B. , Elander, R., Lee, Y.Y., Holtzapple, M., Ladisch, M., 2005, "Feature of Promising Technologies for Pretreatment of Lignoselulosic Biomass", *Bioresource Technology*, Vol. 96 Hal. 673-686.
- Mulder, Marcel, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, London, 1996, pp. 51 – 59, pp. 307 – 319, pp. 465 – 479.
- Muryanto, U., Nuschati., D. Pramono dan T. Prasetyo. 2004. Potensi Limbah Kulit Kopi Sebagai Pakan Ayam. Balai Pengkajian Teknologi Pertanian. Jawa Tengah.

- Mussato SI, Ercilia SEM, Martins S, Jose AT. Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. *Food Bioprocess Technol* 2011; 4;661-72.
- Nielsen, R.B. and Kohl, A.L., *Alkanolamines for H₂S and CO₂ removal*, Gas Purification Gulf Publication Company, Houston, Texas, 1997.
- Nita, W., 2007, “Menakar Komposisi Kandungan EM4”, Horison, <http://pondel.com/>.
- Noike, T., Endo, G., Chang, J.E., Yaguchi, J., Matsumoto, J., 1985, “Characteristics of Carbohydrate Degradation And Rate Limiting Step in Anaerobic Digestion, *Biotechnol. Bioeng.* 27, Vol 10 , 1482 – 1489.
- Pabby, Anil K., Syed S.H Rizvi., Ana Maria Sastre, 2009, *Hand book of Membran Separation: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Application*, CRC Press Taylor and Francis Group, United State of America.
- Pandey, A., Soccol CR., Nigam, P., Brand, D., Mohan, R., Roussos, S., 2000, “Biotechnological Potential of Coffe Pulp and Coffee Husk for Bioprocess”, *J Biochem Eng*, Vol. 6. Hal. 153-158.
- Perry, R. H., Perry’s Chemical Engineers’ Handbook, 7th Edition, Mc Graw Hill Companies Inc., New York, 1997, pp. table 2-1 & 2-2.
- Petterson, A. ; Wellinger, A., 2009, “Biogas Upgrading Technologies – Development and Innovation”, Available at : <http://iea-biogas.net/>.
- Price,E.C & Cheremisinoff, P. N; 1981: *Biogas Production and Utilization*; Ann Arbor Science Publishers Inc, UnitedStates of America.
- Rahman, Burhani. 2005. Biogas, Sumber Energi Alternatif. <http://www.energi.lipi.go.id> (31 Oktober ,2010).
- Rajasekaran, P., Swaminathan, K.R., Jayapragasam, M., 1989, Biogas Production Potential of Euphorbia Tirucalli L. Along with Cattle Manure., *Biol. Wastes* Vol. 30, Hal. 75-77.
- Rasi S, Läntelä J, Rintala J. Trace compounds affecting biogas energy utilisation – a review. *Energy Convers Manage* 2007;52(12):3369–75.
- Ruttiman,C.,R. Vicuna, M.D. Mozuch, and T.K Kirk. 1991. Limited bacteria mineralization of fungal degradation intermediate from synthetic lignin. *Appl. Environ. Microbiol.*p. 3652-3655.

- Sabiham, S. Mulyanto B., 2005, "Biomass Utilization in Indonesia : Integration of Traditional and Modern Principles of Organic Matter Management", Paper is presented in APECATC Workshop on Biomass.
- Saha, B.C., 2003. Hemicellulose bioconversion. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 30, 279–291.
- Sanjaya, I.G., 2011, "Biokenversi Sampah Organik Pasar Menjadi Biogas Menggunakan Starter Effektive Microorganism (EM4)", Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Surabaya.
- Sarwono, B. Dan H.B. Arianto. 2003. Penggemukan Sapi Potong Secara Cepat. Penebar Swadaya, Jakarta.
- Sidiras, D., Koukios, E. G., 1989. Acid Sacharification of Ball Milled Straw, *Biomass*, 19, 289-306.
- Sigstad, E.E., Schabes, F.I., Tejerina, F., 2013, "A Calorimetric Analysis of Soil Treated with Effective Microorganism", *Thermochimica Acta*, Vol. 569, Hal. 139-143.
- Simanihuruk, K. (2010). Perakitan pakan komplit berbasis kulit kopi (sumber serat NDF dan ADF), pencernaan > 60% dan meningkatkan laju pertumbuhan > 30% dan efisiensi pakan > 20% pada kambing Boerka. Laporan Akhir Penelitian Program Insentif Riset Terapan. Puslitbang Ternak. Loka Penelitian Kambing Potong Sei Putih. Sumatera Utara.
- Sitorus, T.F., 2002, "Peningkatan Nilai Nutrisi Jerami Padi dengan Fermentasi Ragi Isi Rumen", Program Studi Magister Ilmu Ternak Program Pasca Sarjana Fakultas Peternakan Universitas Diponegoro, Semarang.
- Simpson-Hollley, M., Higson, A., Evans, G., 2007, "Bring on The Biorefinery", *J Chem Eng*, Vol 163, hal. 46-59.
- SPOBD, 1979. Biogas Technology and Utilization. Chengdu Seminar, Sichuan Provincial Office of Biogas Development, Sichuan, P.R.China, 1979.
- Subba Rao, N.S. 1993. *Biofertilizers in Agriculture and Forestry*, 3 ed. International Science Publisher. New York.
- Sufyandi, A. (2001). *Informasi Teknologi Tepat Guna untuk Pedesaan Biogas*, Bandung.

- Sun, Y. Dan J. Cheng. 2002. *Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol-production: A review*. Bioresource. Techno.83: 1-11.
- Surung, M.Y., 2007, "Respons Tanaman Ketimun Hibrida (Cucumis Sativa L.) Terhadap Pemberian Berbagai Konsentrasi EM4", Jurnal Agrosistem, Vol.3. No.1.
- Song, H., Clarke, W.P. Blackall, L.L., 2005, "Concurrent Microscopic Observations and Activity Measurements of Cellulose Hydrolyzing and Methanogenic Populations During The Batch Anaerobic Digestion of Crystalline Cellulose, Bioetchnol. Bioeng. Vol.91. Hal 369-378.
- Solomons, T.W.G., 1976, "Organic Chemistry : Revised Printing", University of South Florida, John Wiley & Sons, New York-Chischester-Brisbane-Toronto.
- Shalaby E.A., 2011, "Prospects of Effective Microorganisms Technology in Wastes Treatment in Egypt", Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, Hal. 243-248.
- Taherzadeh MJ, Karimi K. Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review. *Bioresources*. 2007; 2:472-499.
- Takeneka, A., 2008, "The Properties of Rumen Microorganism And Their Contribution to Methane Production", *National Institute of Livestock and Grassland Science*, Japan.
- Takizawa, N., Umetsu, K., Takahata, H., Hoshiba, H., 1994, "Temperature Effects on Continoulsy expending Anaerobic Digester With Dairy Manure Slurry", Res. Bull. Obihiro Univ., Natural Sci., Vol 39 (1) , Hal. 31-36.
- Taniguchi, M., Suzuki, H., Watanabe, D., Sakai, K., Hoshino, K., and Tanaka, T., 2005. Evaluation of Pretreatment with *Pleurotus ostreatus* for Enzymatic Hydrolysis of Rice Straw, Biosci, Bioeng, J, 100, 637-43.
- Tirumale, S., Nand, K., 1994, "Influence of Anaerobic Cellolotic Bacterial Consortia in The Anaerobic Digester on Biogas Production". Biogas Forum III. Vol. 58. Hal. 12-15.
- Tong, X., Smith, L.H., Mc Charty, P.L., 1990, "Methane Fermentation of Selected Lignosellulosic Materials", *Biomass*, Vol. 21, Hal. 239-255.

- Trujillo, D., Perez, J.F., Cerebros, F.J., 1993, "Energy Recovery from Wastes: Anaerobic Digestion of Tomato Plant Mixed with Rabbit Wastes. *Bioresource Technology.*, Vol. 45 (2) Hal. 410-408.
- Trubus, 2010, "Gas Jerami Nyalakan Kompor", Trubus Online, <http://www.trubus-online.co.id/>.
- Ueno, Y., Tatara, M., Fukui, H., Makiuchi, T., Gotto, M., Sode, K., 2007, "Production of Hydrogen and Methane from Organic Solid Wastes by phase-separation of anaerobic process", *Bioresources Technology*, Vol 98, Hal 1861-1865.
- Ujjal K Ghosh, S.E. (2009). Absorption of carbon dioxide into aqueous pottasium carbonate promoted by boric acid. *Energy Procedia, ELSEVIER*, 1075-1081.
- Umniyatie, S., 1999, "Pembuatan Pupuk Organik Menggunakan Mikroba Efektif (Effective Microorganisms 4)", Laporan PPM UNY: Karya Alternatif Mahasiswa.
- Umetsu, K., Takahata, H., Kawamoto, T., 1992, "Effect of Temperature on Mesophilic Anaerobic Digestion of Dairy Cow Slurry", *Res. Bull., Obihiro Univ.Ser. I Vol. 17 (4)* , Hal. 401.408.
- Underwood, A.L.,2001, "Analisa Kimia Kuantitatif", PT. Gramedia Pustaka Utama, Jakarta..
- Van, D.M., Faber, J., 1996, "Anaerobic Fermentation of Solid Organic Waste in A Reactor", WO Patent 9607726.
- Vartak, D.R., Angler, C.R., Ricke, S.C., McFarland, M.J., 1997a, "Organic Loading Rate and Bio-Augmentation Effects in Psycrophilic Anaerobic Digestion of Dairy Manure, In: ASAE Annual International Meeting, Minneapolis, Minnesota, USA, 10-14 August, Pepr-American Society of Agricultural Engineers.
- Volk, W.A and M.F. Wheeler. 1993. *Mikrobiologi Dasar*. Edisi Kelima. Jilid 1. Penerbit Erlangga. Jakarta.
- Widjaya, A., 2009, "Aplikasi Bioteknologi pada Industri Pulp dan Kertas", ITS Press, Surabaya.
- Wellinger, A., 2009, "Gas Upgrading Issues", European Biomethane Fuel Conference, Gotenborg, Sweden, September, 2009, <http://www.biogasmax.eu/>.

- Widyotomo, S. & Sri-Mulato (2012). Kinerja mesin sortasi biji kopi tipe meja getar. *Pelita Perkebunan*, 21, 55-72.
- Wolin, M.J., 1979, “Advanced Microbial Ecology”, Vol.3, Hal.49-77.
- Yadvika, Santosh, Sreekishnan T.R., Kohli, S., Rana, V., 2004, “Enhancement of Biogas Production from Solid Substrates Using Different Technique-A Review”, *Bioresource Technology*, Vol 95, Hal 1-10.
- Yamada, K. , Xu, H., 2001,” Properties and Application of An Organic Fertilizer Inoculated With Effective Microorganism”, *Journal of Crop Production*, Vol. 3, Hal. 255-268.
- Yen, H.W., Brune, D. E., 2007, “Anaerobic Co-Digestion of Algal Sludge and Waste Paper to Produce Methane”, *Bioresource Technology*, Vol. 98, Hal. 130-134.
- Yokoyama, M.TandK A. Johnson. 1988.Microbiology of The Rumenand Intestine. In Church, D. C. (Eds). Digestive Physiology and Nutritional of Ruminant. New Jersey.
- Yue, Z. B., Li W.W., Yu H.Q., 2013, “Application of Rumen Microorganism for Anaerobic Bioconversion of Lignocellulosic Biomass”, *Bioresource Technology*, Vol.128, Hal. 738-744 .
- Yuniarta, D.V., Reapradana, Y., 2007, “Upaya Peningkatan Produksi Biogas”, Skripsi, Jurusan Teknik Kimia, FTI-ITS.
- Zainuddin, D. & T. Murtisari (1995). Penggunaan limbah agro-industri buah kopi(kulit buah kopi) dalam ransum ayam pedaging (Broiler). Pros. PertemuanIlmiah Komunikasi dan Penyaluran Hasil Penelitian. Semarang. Sub Balai Penelitian Klepu, Puslitbang Peternakan, Badan Litbang Pertanian, p. 71 78.
- Zamora, R., Crispin, J.A.S., 1995. Production of an acid extract of rice straw. *Acta Cient. Venez.* 46, 135–139.
- Zennaki, B.Z., Zadi, A., Lamini, H. Aubinear, M., Boulif, M., 1996, “Methane Fermentation of Cattle Manure: Effect of HRT, Temperature && Substrate Concentration”, *Tropicultural*, Vol. 14 (40). Hal. 134-140.
- Zha o X, Wa ng Y, Ye W, Bo r t h w i c k AGL, Ni J . Oi l f i e l d wastewater treatment in biological aerated filter by immobilized microorganisms. *Proc Bioch* 2006; 41 (7): 1475-1483.

Zhang, R. and Zhang , Z., 1999. Biogasification of rice straw with an anaerobic –
phased solids digester system, *Bioresource Technology*, 68 (3), 235-245.

BIOGRAFI PENULIS



Penulis memiliki nama lengkap HASRUL ANWAR, lahir pada 28 Januari 1989 di Kuala Tungkal, Jambi. Penulis merupakan putra pertama dari dua bersaudara dari pasangan Rustam, S.Pd dan Hasni Jaz S.Pd . Penulis mulai mendapatkan pendidikan formal di SD N 4 Kuala Tungkal pada 1995-2001 dan dilanjutkan di SMP N 2 Kuala Tungkal pada 2001-2004 dan SMA N 1 Kuala Tungkal pada 2004-2007. Pada tahun 2007, penulis melanjutkan pendidikan di Pogram Studi Pendidikan Kimia Universitas Jambi. Penulis kemudian melanjutkan studi S2 di Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.

Penulis berhasil menyelesaikan program Magister Teknik Kimia selama 2 tahun pada tahun 2016. Pada akhir masa studi S2, penulis menyelesaikan tesis di Laboratorium Teknologi Biokimia di bawah bimbingan Prof. Dr. Ir. Tri Widjaja, M.Eng dan Prof. Dr. Ir. Danawati Hari Prajitno, M.Pd dengan judul penelitian “Peningkatan Efektivitas Produksi Gas Metana dari Jerami Padi dan Kulit Kopi Menggunakan Mikroorganisme Kotoran Sapi, Cairan Rumen, dan Miroorganisme Efektif (EM).

Penulis juga telah mengikuti seminar internasional di International Seminar On Chemistry pada 26-27 Juli 2016 dengan judul “Effect of Effective Microorganism (EM) Addition on The Quality of The Methane Production From Rice Straw”. Penulis berharap semoga buku tesis ini dapat bermanfaat bagi para pembaca. Jika ada saran dan kritik dapat dikirim melalui email dan nomor handphone penulis.

Email : hasrulanwar89@gmail.com

No. Handphone : 085268241522